



**HAL**  
open science

# Traitement thermique de recyclage appliqué aux composites carbone/PEEK et aux mélanges de composites renforcés carbone. Solutions alternatives de valorisation des fibres recyclées

Pauline Fontaine

## ► To cite this version:

Pauline Fontaine. Traitement thermique de recyclage appliqué aux composites carbone/PEEK et aux mélanges de composites renforcés carbone. Solutions alternatives de valorisation des fibres recyclées. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux; Universidade federal de São Carlos, 2020. Français. NNT : 2020EMAC0015 . tel-03267709

**HAL Id: tel-03267709**

**<https://theses.hal.science/tel-03267709>**

Submitted on 22 Jun 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE

en vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

Cotutelle Internationale avec Université Fédérale de São Carlos, Brésil

présentée et soutenue par

Pauline FONTAINE

le 9 novembre 2020

Traitement thermique de recyclage appliqué aux composites carbone/PEEK et aux mélanges de composites renforcés carbone. Solutions alternatives de valorisation des fibres recyclées

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

MEGEP : Génie des Procédés et de l'Environnement

**Unité de recherche :**

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi

**Directeurs de thèse :**

Yannick SOUDAIS, Maître assistant (HDR), IMT Mines Albi (*Directeur*)

Vagner BOTARO, Professeur, UFSCar Sorocaba (*Co-directeur*)

**Autres membres du jury :**

Florent LEMONT, Directeur de Recherche (HDR), CEA Marcoule (*Rapporteur*)

Elisabete FROLLINI, Professeur, IQSC Université de São Paulo (*Rapporteur*)

C. Gisèle JUNG, Senior Researcher, Université Libre de Bruxelles (*Présidente*)

Elsa WEISS-HORTALA, Maître assistant, IMT Mines Albi (*Examinatrice*)

Jane M.F DE PAIVA, Professeur associé, UFSCar Sorocaba (*Invitée*)

Adeline PILLET, Ingénieur de recherche, ADEME (*Invitée*)



# Remerciements

Je tiens en premier lieu à exprimer ma gratitude à l'ensemble de mes encadrants de l'IMT Mines Albi et de l'Université Fédérale de São Carlos. Yannick Soudais pour la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordé dans la réalisation de ce projet. Elsa Weiss-Hortala, pour les nombreux conseils et le suivi de mon travail de thèse (quasi quotidien vers la fin!). Je leur suis très reconnaissante à tous les deux pour la qualité de nos échanges, leurs disponibilités et bien évidemment pour les connaissances et leurs expériences qu'ils ont su me transmettre. J'ai beaucoup appris pendant ces 3 ans et j'ai su évoluer grâce à eux. Un grand merci à mes encadrants Brésiliens Wagner Botaro et Jane M.F De Paiva pour leurs accueils chaleureux et pour m'avoir intégrée dans leur équipe de recherche. Je suis reconnaissante pour le temps et l'aide que vous m'avez accordés et votre enthousiasme à toute épreuve. Malgré les nombreux aléas (trop souvent météorologiques) ce fut une très grande expérience qui m'a profondément changée.

Je voudrais maintenant remercier tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail en acceptant de l'examiner. Je remercie Elisabete Frollini et Florent Lemont pour le temps consacré à la lecture et à l'évaluation de mon manuscrit ainsi que Gisèle Jung pour avoir présidé ce jury.

Je souhaite remercier l'ADEME pour avoir financé et permis le bon déroulement de mes travaux. Merci à Adeline Pillet pour le suivi technique et ses conseils ainsi qu'à Valérie Pineau, qui a toujours été disponible pour aider au mieux les doctorants.

Cette thèse n'aurait pas pu être réalisée sans le soutien de l'équipe technique de RAPSODEE et de l'UFSCar. Je remercie toutes les personnes présentes dans ces laboratoires qui m'ont chaleureusement accueillie et aidée sur ce projet. Une pensée particulière à Céline et Mickaël que j'ai bien trop souvent sollicité pour mes analyses et la maintenance du pilote. Je remercie également le personnel de l'ICA qui a su me venir en aide à la fin de la thèse, pour mener à bien mes travaux sur la reformulation. Merci à Olivia, Thomas et Harley pour leur travail sur cette thèse.

Je souhaite saluer l'ensemble de mes collègues doctorants, post-doctorants et stagiaire pour la bonne ambiance au bureau et en dehors! Une pensée pour mes camarades de "promo" Thomas, Karline et Léa et courage au suivant Gweni, Marine et Thibault! Ludovic merci pour ces nombreux cafés et pour m'avoir permis d'améliorer mes réflexes de survie grâce à ta balle noire en mousse.

La thèse de doctorat est une expérience très spéciale et parfois éprouvante. J'adresse de ce fait un très grand merci à ma famille et mes parents qui m'ont toujours soutenue. Merci à mes amis de Toulouse et d'ailleurs qui m'ont accompagnée durant ces années, vous avez toujours su être là pour moi.

Enfin, j'ai commencé cette aventure toute seule et je la finis à deux... Martin, je ne te remercierai jamais assez pour ton soutien, tes conseils et ta patience!

*Tudo vai dar certo no final. Se não funcionou, não estamos no fim.*





# Sommaire

Remerciements . . . . .	iii
Sommaire . . . . .	v
<hr/>	
Listes des acronymes . . . . .	1
Listes des symboles . . . . .	3
Introduction générale . . . . .	5
1 Synthèse bibliographique . . . . .	9
Introduction . . . . .	10
1.1 Généralités sur les composites à matrice organique . . . . .	10
1.2 Les fibres de carbone . . . . .	17
1.3 Les fibres et renforts naturels . . . . .	23
1.4 Les composites hybrides . . . . .	29
1.5 Recyclage des composites à fibres de carbone . . . . .	36
1.6 Déchets émergents à recycler : les composites à matrice thermostable, focus sur le PEEK . . . . .	44
Conclusion . . . . .	46
2 Procédés, matériaux et techniques de caractérisation . . . . .	49
Introduction . . . . .	50
2.1 Pilote expérimental de traitement thermique des composites . . . . .	50
2.2 Présentation des matériaux composites à recycler . . . . .	52
2.3 Techniques de caractérisation préliminaires au recyclage . . . . .	57
2.4 Dispositifs expérimentaux d'analyses du solide sortant . . . . .	59
2.5 Matériaux et techniques de caractérisation associés aux voies de valorisation des rCFs . . . . .	64
Conclusion . . . . .	70
3 Caractérisation des matières premières et étude thermogravimétrique à l'échelle laboratoire . . . . .	71
Introduction . . . . .	72
3.1 Caractérisation chimique des déchets composites . . . . .	72
3.2 Evaluation du comportement thermique des composites . . . . .	74
3.3 Cinétique de dégradation du PEEK en conditions de pyrolyse et vapo-thermolyse . . . . .	76
3.4 Influence de l'atmosphère de traitement sur le composite PEEK . . . . .	80
Conclusion . . . . .	87
4 Recyclage simultané d'un mélange de composites à matrice organique . . . . .	89
Introduction . . . . .	90

---

4.1	Impact de conditions dites sévères sur le rendement et l'intégrité des fibres de carbone . . . . .	90
4.2	Traitement d'un mélange hétérogène de composites . . . . .	91
4.3	Caractérisations des solides sortants récupérés après les essais sur les mélanges de composites . . . . .	97
	Conclusion . . . . .	109
5	Optimisation du procédé de recyclage sur un composite à matrice thermostable (PEEK) . . . . .	111
	Introduction . . . . .	112
5.1	Traitement thermochimique du composite à matrice PEEK à l'échelle pilote . . . . .	112
5.2	Propriétés physico-chimiques et mécaniques des fibres de carbone recyclées . . . . .	116
5.3	Discussion sur la campagne d'essai sur le composite PEEK . . . . .	127
5.4	Solutions d'amélioration du traitement de recyclage : post-traitement . . . . .	128
	Conclusion . . . . .	132
6	Solutions alternatives de valorisation des rCF par hybridation avec des nano et macro renforts naturels . . . . .	135
	Introduction . . . . .	136
6.1	Utilisation de la nanocellulose en remplacement de l'ensimage des fibres de carbone recyclées . . . . .	136
6.2	Introduction de rCFs au sein de composites à fibre de jute . . . . .	148
6.3	Questions environnementales et techniques . . . . .	155
	Conclusion . . . . .	163
	Conclusion générale et perspectives . . . . .	165

---

Annexes . . . . .	171	
A	Présentation du laboratoire commun MARVAPOL . . . . .	173
B	Fiches techniques . . . . .	177
C	Table de Student . . . . .	189
D	Pré-étude sur la formulation de composites hybrides (UFSCar Sorocaba) . . . . .	191
E	Éléments sur la théorie cinétique . . . . .	197
E.1	Aparté N°1 . . . . .	197
E.2	Aparté N°2 . . . . .	197
E.3	Aparté N°3 . . . . .	197
F	Nomenclature des essais de recyclage sur pilote . . . . .	199
G	Théorie BET . . . . .	201
H	Données relatives à l'ACV . . . . .	203
H.1	Limites du système détaillées de l'ACV des composites hybrides . . . . .	203
H.2	Hypothèse du champ de l'étude . . . . .	203
H.3	Inventaire . . . . .	205
H.4	Évaluation de la qualité des données . . . . .	207
H.5	Choix des indicateurs et de la méthode de calcul . . . . .	208

---

Table des figures . . . . .	209
-----------------------------	-----

Liste des tableaux . . . . .	215
Bibliographie . . . . .	219



# Listes des acronymes

ACV	Analyse du Cycle de Vie
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
ARFC	Alpha Recyclage Franche Comté
ASTM	American Society for Testing Material
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
ATR	Module pour l'IRTF à réflectance totale atténuée
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BMC	Bulk Molding Compound
BNC	Nanocellulose bactérienne
CFRP	Carbon Fiber Reinforced Polymer
CRM	Conservation de la résistance mécanique
d1PEEK	Première réaction de décomposition thermique du PEEK
DIB	Déchet industriel banal
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Thermogravimétrie Différentielle
DVS	Dynamic Vapor Sorption
EDS	Spectroscopie de rayons X à sélection d'énergie
EDyCO	Pilote d'Elaboration Dynamique de Composites Organiques
EN	Norme Européenne
HE	High elongation
HM	Haut Module
HR	(Fibre) Haute Résistance
HR	(Atmosphère) Humidité relative
ICA	Institut Clément Ader
IMT	Institut Mines Télécom
IR	Infra-rouge
IRTF	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
ISO	International Organization for Standardization
LE	Low-elongation
MAPP	Anhydride maléique
MARVAPOL	Matériaux Avancés Recyclés par VAPOthermoLyse

---

MEB	Microscope Electronique à Balayage
MFC	Micro fibrilles de cellulose
MI	Module Intermédiaire
NCC	Nanocristaux de cellulose
PA	Polyamide
PA12	Polyamide 12
PA6	Polyamide 6
PAEK	Poly Aryl Ether Cétone
PAN	Poly Acrylo Nitrile
PE	Polyéthylène
PEEK	Poly Ether Ether Cétone
PEHD	Polyéthylène Haute Densité
PEI	Poly Ether Imide
PP	Polypropylène
PPS	Poly(Sulfure de Phénylène)
PRITherm	Pilote de Recherche Instrumenté de THERMolyse
psi	Unité de pression (pound-force per square inch)
RAPSODEE	Laboratoire de Recherche d'Albi en Génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement
rCF	recycled Carbon Fiber
RTM	Resin Transfert Moulding
sccm	Unité de débit (Standard Cubic Centimeters per Minute)
SMC	Sheet Moulding Compound
T_MFC	Microfibrilles de cellulose oxydées au TEMPO
TD	Thermodurcissable
TEMPO	(2,2,6,6-TétraMéthylPipéridin-1-yl)Oxyl
TG	Perte de masse
THM	Très Haut Module
TP	Thermoplastique
TS	Thermostable
UFSCar	Université Fédérale de São Carlos
UG	Usage Général
V_MFC	Microfibrilles de cellulose non traitées

# Listes des symboles

## Détermination des constituants, morphologie, rendement

$V$	Fraction volumique	%
$V_f$	Fraction volumique de fibre	%
$W_f$	Taux massique de fibre	wt. %
$W_m$	Taux massique de matrice	wt. %
$n_f$	Nombre de plis de fibres	-
$M_s$	Masse surfacique/grammage	$\text{g m}^{-2}$
$m_c$	Masse du composite initial	g
$m_f$	Masse finale de fibres exemptes de résidus de matrice	g
$m_r$	Masse finale du résidu solide ou fibres	g
$ym$	Taux de dégradation de matrice	%
$l$	Largeur de l'éprouvette	mm
$e$	Epaisseur de l'éprouvette	mm
$\emptyset$	Diamètre de la fibre	$\mu\text{m}$
$d$	Densité	-
$\rho$	Masse volumique	$\text{g cm}^{-3}$
$\phi$	Taux de porosité	%
$V_c$	Volume cylindre	$\text{m}^3$

## Mécanique

$\sigma$	Contrainte	MPa
$\sigma_r$	Contrainte à la rupture	MPa
$F_{max}$	Force maximale enregistrée	N
$S$	Aire de la section	$\text{mm}^2$
$L$	Distance entre les mors/portée	mm
$L_0$	Distance initiale des fibres	mm
$R_m$	Résistance mécanique	MPa
$E$	Module d'Young/d'élasticité	GPa
$\varepsilon$	Déformation	%
$s$	Flèche	mm



---

## Statistique

---

$I_c$	Intervalle de confiance	-
$\mu$	Espérance	-
$t$	Quantile	-
$s$	Ecart type	-
$\alpha$	Facteur de risque	-
$n$	Nombre d'échantillons	-
$P(\alpha)$	Probabilité de rupture	-
$\sigma_0$	Facteur d'échelle	MPa
$m$	Module de Weibull	-
$N$	Nombre d'éprouvettes	-
$i$	Numéro de l'échantillon	-

## Cinétique

---

$\alpha$	Taux de conversion	-
$k$	Constante de vitesse	selon $n$
$f(\alpha)$	Fonction mathématique associée au modèle de réaction	-
$A$	Facteur pré-exponentiel	selon $n$
$E$	Energie d'activation	$\text{kJ mol}^{-1}$
$R$	Constante des gaz parfaits	$\text{J/mol/K}$
$T$	Température	K
$\beta$	Vitesse de chauffe	$\text{K min}^{-1}$
$n$	Ordre de la réaction	-

## Adsorption, Théorie BET

---

$X$	Teneur en eau à l'équilibre	%
$n_m^a$	Quantité d'adsorbat	$\text{mol g}^{-1}$
$p$	Pression	Pa
$p_0$	Pression à l'équilibre	Pa
$C$	Constante BET liée à l'énergie molaire d'adsorption de la première couche	-
$E$	Energie d'adsorption	J
$S_{BET}$	Surface spécifique BET	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$m_s$	Masse de l'adsorbat	g
$N_a$	Nombre d'Avogadro	$\text{mol}^{-1}$
$\sigma_m$	Aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une monocouche	$\text{m}^2$

# Introduction générale

Les enjeux environnementaux actuels nous poussent depuis quelques années à repenser nos modes de production afin de faire face aux changements climatiques à venir.

Dans des domaines d'applications structurelles, où des matériaux à forte résistante mécanique sont sollicités, il est souvent fait référence aux métaux et alliages métalliques. Toutefois, le coût du carburant étant systématiquement croissant, les industries du transport, particulièrement aéronautique, n'ont eu d'autres choix que de limiter le poids de leurs appareils en allégeant considérablement les structures. C'est d'abord dans ce contexte économique que le développement des composites à matrice organique s'est accru avec pour objectif final le remplacement d'une partie des pièces métalliques par ces nouveaux matériaux plus légers.

Les composites à matrice organique sont constitués d'au moins deux éléments, la matrice polymérique et le renfort, dont les propriétés sont complémentaires. Lorsqu'on évoque des composites dits hautes performances, les polymères renforcés à fibres de carbone ou « *Carbon Fiber Reinforced Polymer* » (CFRP) sont maintes fois cités. En effet, ces derniers sont extrêmement résistants et légers du fait de l'emploi des fibres de carbone en tant que renfort. Les CFRPs sont alors les candidats idéaux pour répondre au double objectif de minimisation des coûts de maintenance et d'allègement des équipements, contribuant ainsi à réduire in fine l'empreinte carbone de ces secteurs d'activité (COMITÉ RECYCLAGE COMPOSITES FRANCE, 2017).

Bien que l'origine des CFRPs soit liée au secteur aéronautique, leurs excellentes propriétés ont offert de nouvelles opportunités d'application notamment dans les domaines automobile, éolien et sportif (Figure 1 d'après (JEC COMPOSITES, 2019)). De ce fait, la demande de ces composites est en pleine expansion jusqu'à doubler sa part de marché entre 2013 et 2018 (Figure 2 d'après (GRAND VIEW RESEARCH, 2016)) et devrait atteindre les 200 000 milliers de tonnes d'ici 2025. Cette croissance exponentielle génère également une augmentation progressive du volume actuel de déchets, rebut de fabrication et de maintenance, mais surtout à venir avec la fin de vie des premières structures réalisées en composite à fibres de carbone.

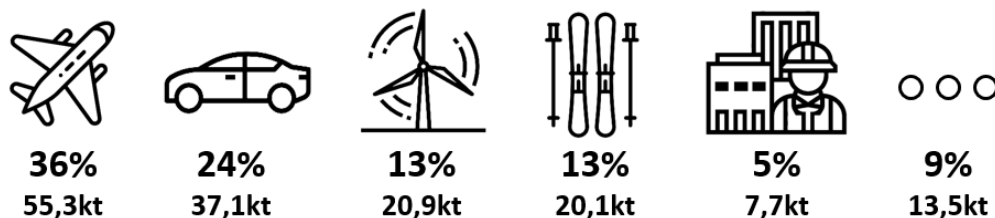
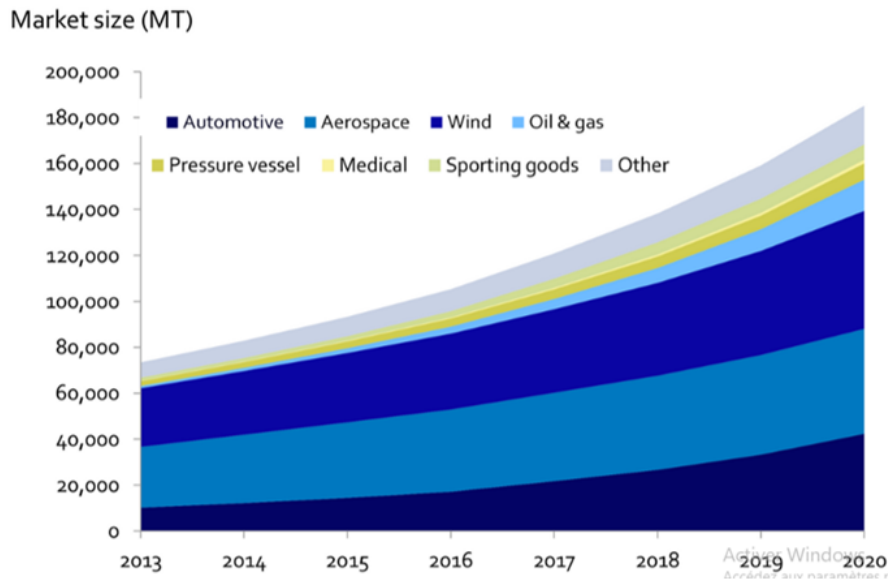


Figure 1 – Demande globale des CFRPs par secteur en 2018 (JEC COMPOSITES, 2019)



**Figure 2** – Marché des CFRPs de 2013 à 2020 (GRAND VIEW RESEARCH, 2016)

La quantification de ces volumes de déchets ne fait pas à ce jour l'objet d'études exhaustives dans la mesure où il est difficile de collecter des informations, parfois stratégiques, auprès d'un grand nombre d'acteurs. En France, le volume de déchets composites à base de fibres de carbone est estimé à 2 500 tonnes en 2025. On peut également citer le démantèlement progressif de la première génération de parcs éoliens européens estimé à 14 000 pales mises hors service d'ici 2023 (WINDEUROPE, 2020). Contrairement à la filière des métaux ou des verres, l'industrie du recyclage des composites n'a pas été suffisamment développée et ces déchets ont été jusqu'alors destinés à l'enfouissement ou éliminés par incinération. Or, de par un contexte écologique de plus en plus inquiétant, il est maintenant impensable de ne pas valoriser ces matériaux.

Un des plus gros enjeux de la filière composite repose donc sur leur recyclage et la transition vers une économie circulaire. La combinaison des propriétés de la matrice et du renfort, jusqu'alors considérée comme un atout, peut se révéler être un point limitant en fin de vie dans la mesure où chaque constituant va se comporter différemment lors du recyclage. En effet, de par des stabilités thermiques et chimiques distinctes, la bonne méthodologie de recyclage doit être adoptée pour maximiser la valorisation de chacun de ces constituants. Les ajouts réguliers de charges minérales ou d'additifs au sein de la matrice viennent également complexifier le recyclage des composites. A l'heure actuelle, ceux sont les voies de traitement des déchets CFRPs prenant en compte la valorisation des fibres de carbone qui s'avèrent à privilégier pour réduire l'impact environnemental de cette filière.

La production de fibres de carbone est très énergivore (SUZUKI et al., 2005) et émet des gaz néfastes à la fois pour l'environnement et pour la santé humaine (GRZANKA, 2014). La valorisation des fibres de carbone a plusieurs intérêts. Le premier est tout simplement de lutter contre l'accumulation de déchets en utilisant les fibres recyclées comme source d'approvisionnement dans de nouveaux composites. Le second, en lien avec la réutilisation des fibres, est de supprimer cette étape de production d'une nouvelle fibre permettant ainsi de réduire les émissions de gaz à effets de serre. De plus, en réutilisant une fibre recyclée à la place d'une fibre neuve, une réduction des coûts de 30 % pourrait être atteinte (LONGANA et al., 2016) avec pour conséquence d'élargir les domaines d'applications des CFRPs.

Depuis quelques années, le recyclage des composites à fibres de carbone est encouragé par de nouvelles directives sur la gestion des déchets restreignant les méthodes de traitement sans valorisation comme l'enfouissement. Un exemple emblématique est la directive européenne 2000/53/CE exigeant que 85 % de la masse des véhicules fabriqués après 2015 soit réutilisée ou recyclée. Il apparaît prévisible, au vue de l'urgence climatique, que de nouvelles restrictions voient le jour dans les prochaines années.

Ces préoccupations environnementales et économiques, appuyées par un contexte réglementaire strict, ont contraint les industriels de la filière des composites à développer le traitement des déchets composites par des procédés mécaniques, thermiques ou chimiques. C'est dans l'optique d'apporter une solution de recyclage viable que le centre RAPSODEE (IMT Mines-Albi) et l'industriel ARFC (Alpha Recyclage Franche Comté) ont créé le laboratoire commun MARVAPOL (Matériaux Avancés Recyclés par VAPOthermoLyse) développant ainsi le procédé de vapo-thermolyse appliqué en premier lieu aux pneumatiques en fin de vie et étendu par la suite au CFRPs. Il s'agit d'un procédé thermochimique utilisant la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique pour décomposer la matrice polymérique et récupérer la fibre de carbone. A conditions opératoires optimisées, la vapo-thermolyse permet de récupérer une fibre de carbone recyclée (rCF) exempte de matrice en conservant plus de 85 % de l'intégrité de ses propriétés mécaniques initiales (OLIVEIRA NUNES, A., 2015). Cette fibre de carbone recyclée étant d'une qualité proche de la fibre neuve, il est possible d'envisager son ré-emploi pour de nouvelles formulations.

Les différents travaux menés dans le cadre du laboratoire commun MARVAPOL ont déjà apporté de nombreuses réponses sur les possibilités de recyclage des CFRPs (OLIVEIRA NUNES, A., 2015)(YE, S.Y., 2012) et sur les voies de réutilisation des rCF (BOULANGHIEN, M., 2014)(JLASSI, S., 2019). Dans la continuité de ces études, cette thèse s'inscrit dans un projet mené conjointement avec l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), le laboratoire RAPSODEE et l'Université Fédérale de São Carlos (UFSCar).

Un premier objectif de ce projet est de continuer à approfondir la voie du recyclage thermique en intégrant de nouvelles problématiques industrielles. Comme déjà évoqué précédemment, la problématique du recyclage des composites réside dans les différence de propriétés entre le renfort et la matrice, spécialement dans le cas des composites à matrice thermodurcissable. Ces matrices sont largement utilisées en raison de leur plus grande facilité de mise en œuvre et leur plus faible coût. Toutefois, ce type de polymère est infusible après durcissement et ne peut en conséquence être facilement recyclable. Pour pallier ce problème, l'industrie des composites s'est orientée vers les matrices thermoplastiques, plus spécifiquement les matrices dites « hautes performances », ayant un caractère réversible en pouvant être ramollies et durcies de nombreuses fois. Ainsi, de par cette propriété, ce type de polymère est considéré comme recyclable. Même si les efforts de recherche sont orientés vers ces matrices, l'industrie des composites reste encore très favorable aux composites à matrice thermodurcissable qui représentent 61 % des parts de marché (JEC COMPOSITES, 2019).

Les polymères thermoplastiques hautes performances, tel que le Poly Ether Ether Cétone (PEEK), possèdent généralement une excellente stabilité thermique et chimique. En raison de leur robustesse, les composites fibres de carbone/matrices hautes performances sont de plus en plus employés dans le secteur aéronautique et leur demande mondiale devrait continuer de croître au cours de la prochaine décennie. A ce jour, peu d'études sont consacrées au recyclage de ces composites à l'échelle semi-industrielle et le caractère « thermostable » de la matrice laisse entrevoir une grande difficulté dans le traitement thermique.

La deuxième problématique liée au recyclage concerne la nature du gisement de déchets composites. Les systèmes de collecte et d'acheminement des composites en fin de vie ont été identifiés comme des points essentiels pour favoriser le recyclage des composites (DONG et al., 2017). Cependant, en l'absence de traçabilité, la nature du gisement de déchets peut être inconnue, ce dernier formant un ensemble hétérogène de matrices et d'architectures de

---

renfort. Le choix des paramètres de traitement étant dépendant de la nature thermique de la matrice à décomposer, un gisement de déchets hétérogènes peut être limitant au niveau industriel, encore plus s'il contient les matrices thermostables décrites précédemment.

Enfin, un des enjeux majeurs du recyclage des CFRP est la qualité des fibres de carbone récupérées dépendant des paramètres opératoires appliqués et de leur architecture de base. Dans de nombreux cas, l'aspect pelucheux des fibres de carbone recyclées les consacre à des applications mécaniques inférieures, où les fibres de verre tissées vierges moins chères sont généralement préférées. Par conséquent, la récupération des fibres de carbone à partir de ce type de composite soulève de nombreuses questions. Cette troisième et dernière problématique liée au recyclage amène directement au deuxième objectif de la thèse : la valorisation des rCFs.

En effet, la volonté de ces travaux de thèse est de concevoir le cheminement d'un déchet composite, de son recyclage à la revalorisation de la fibre. En accord avec les valeurs écologiques des différents acteurs de ce projet, des solutions de valorisation des rCFs, plus respectueuses de l'environnement et ancrées sur un modèle d'économie circulaire ont été envisagées : l'hybridation de fibres de carbone recyclées avec des macro et nano renforts naturels. Ces voies de valorisation, encore jamais abordées, constituent l'originalité de ces travaux.

En résumé, ces travaux de thèse sont orientés sur deux aspects : le recyclage de composites et la valorisation des fibres recyclées par des voies alternatives. Afin de répondre aux futures problématiques industrielles, le recyclage sera focalisé sur les composites à matrice thermostable traités individuellement ou dans un mélange hétérogène. La valorisation des fibres se fait à deux échelles. D'une part, à une échelle microscopique avec le dépôt d'un revêtement de nanocellulose en remplacement de l'ensimage perdu lors du traitement thermique. D'autre part, à une échelle macroscopique avec l'introduction des rCFs dans un composite à fibres longues et tissées de jute dans le but de créer un composite hybride offrant des caractéristiques mécaniques, écologiques et économiques équilibrées.

Ce manuscrit de thèse est articulé autour de six chapitres.

Le premier chapitre est un état de l'art, non exhaustif, des thématiques abordées dans cette thèse servant de socle de connaissances vis-à-vis des problématiques mises en jeu. Les généralités sur les composites, fibres de carbone et fibres naturelles sont abordées. Le principe d'hybridation de ces renforts et les bénéfices pouvant être apportés sont présentés. Enfin, le contexte général de recyclage est évoqué par la présentation des différents procédés de traitement et le focus sur le comportement thermique du polymère PEEK.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des procédés, matériaux et caractérisations à la fois associés au recyclage et à la valorisation des rCFs.

Le troisième chapitre détaille toutes les caractérisations des composites effectuées avant recyclage en vue de l'estimation de l'efficacité du traitement et de la qualité des fibres récupérées. Des analyses thermiques à l'échelle laboratoire sont notamment réalisées sur les composites en vue de la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la décomposition des matrices.

Le quatrième et le cinquième chapitres sont respectivement consacrés au traitement d'un mélange hétérogène de composites contenant différents types de matrice et à l'optimisation du recyclage d'un composite à matrice thermostable PEEK. Des conditions opératoires variables sont envisagées afin d'estimer la faisabilité du recyclage et leurs impacts sur les propriétés des fibres de carbone.

Enfin, le sixième chapitre est consacré aux solutions alternatives de valorisation des rCFs par leur hybridation avec de la nanocellulose d'une part et des fibres de jute d'autre part. Il sera également abordé deux points techniques et environnementaux : la limite de recyclabilité des fibres et l'analyse de cycle de vie d'un composite hybride rCF/jute.

# Chapitre 1

## Synthèse bibliographique

Introduction . . . . .	10
1.1 Généralités sur les composites à matrice organique . . . . .	10
1.1.1 Matrice organique . . . . .	10
1.1.2 Renfort . . . . .	12
1.1.3 Interface fibre/matrice . . . . .	13
1.1.4 Mise en oeuvre des composites . . . . .	16
1.2 Les fibres de carbone . . . . .	17
1.2.1 Procédé de fabrication . . . . .	17
1.2.2 Propriétés structurales et comportement mécanique . . . . .	19
1.2.3 Modifications de surface des fibres de carbone . . . . .	22
1.3 Les fibres et renforts naturels . . . . .	23
1.3.1 Les fibres végétales libériennes . . . . .	23
1.3.2 Les nanomatériaux dérivés de cellulose . . . . .	26
1.3.3 Traitement de la nanocellulose . . . . .	28
1.4 Les composites hybrides . . . . .	29
1.4.1 L'effet hybride . . . . .	30
1.4.2 Cas d'un renfort hybride : fibre de carbone/fibre naturelle . . . . .	32
1.4.3 Exemple d'hybride fibres de carbone et renforts naturels . . . . .	35
1.5 Recyclage des composites à fibres de carbone . . . . .	36
1.5.1 Contexte . . . . .	36
1.5.2 Procédés de recyclage des composites à matrice organique . . . . .	38
1.5.3 Valorisation des fibres recyclées . . . . .	42
1.6 Déchets émergents à recycler : les composites à matrice thermostable, focus sur le PEEK . . . . .	44
1.6.1 Présentation du polymère PEEK et ses propriétés thermiques . . . . .	44
1.6.2 Enjeux du recyclage d'un composite à matrice PEEK . . . . .	46
Conclusion . . . . .	46

---

## Introduction

Ce chapitre a pour objectif de définir les notions essentielles à la compréhension du recyclage des composites à fibres de carbone et à la remise en œuvre de ces fibres. Tout d'abord les composites à matrice organique sont définis et notamment leurs constituants. Les interactions à l'interface fibre/matrice et leurs principaux procédés de mise en œuvre sont ensuite présentés. Tous ces éléments sont nécessaires pour comprendre le rôle de la matrice lors de la formulation du composite puis lors de son recyclage. Les deux types de renforts étudiés au cours de cette thèse sont les fibres de carbone et les fibres ou nanorenforts naturels. Les procédés de fabrication, structures et propriétés de ces renforts sont alors présentés. Une description détaillée de la microstructure des fibres de carbone est nécessaire pour évaluer l'impact du traitement de recyclage sur la fibre de carbone récupérée. L'originalité de la thèse se faisant en partie sur l'introduction de fibres de carbone au sein de matériaux à fibres biosourcées, la notion de composite hybride et le bénéfice pouvant être apporté dans la combinaison des renforts sont discutés. Enfin, la fin de vie des composites à matrice organique est définie par leur recyclage via différents procédés. Le type de recyclage choisi pour ces travaux de thèse faisant intervenir un procédé thermique, la fin de cette étude bibliographique s'attarde sur le comportement thermique d'un composite à matrice thermostable emblématique : le PEEK.

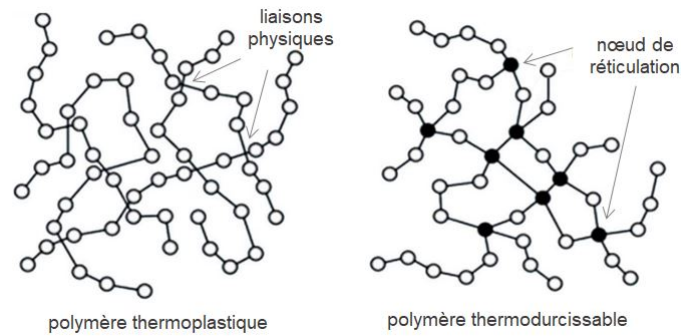
### 1.1 Généralités sur les composites à matrice organique

Un matériau composite est constitué de deux ou plusieurs composants non miscibles dont les propriétés individuelles se complètent afin de former un nouveau matériau hétérogène plus performant (BOURBAN, 2004). Les composites à matrice organique sont composés d'un renfort, généralement sous forme de fibre ou particule, et d'une matrice polymérique. Il est fréquent que des charges (minérales, organiques ou métalliques) et additifs soient ajoutées à cette dernière afin de conférer aux composites de nouvelles propriétés. Ces matériaux sont en plein essor dans l'industrie car en comparaison des métaux ils permettent l'allègement des pièces tout en conservant les propriétés mécaniques. La nature de la matrice, le type de fibres, leur architecture ainsi que le procédé de mise en œuvre ont énormément d'impact sur les propriétés physico-chimiques du composite obtenu. Ces points seront d'abord présentés individuellement dans les paragraphes suivants, avant de définir les phénomènes intervenant à l'interface/fibres matrice dans le composite.

#### 1.1.1 Matrice organique

La matrice est une phase continue, jouant le rôle de liant en enrobant les renforts. Elle a pour but de transmettre les efforts mécaniques au renfort mais aussi de protéger d'éventuelles conditions environnementales défavorables (AUCHER, 2009). Elle peut donc agir sur la résistance à la corrosion, sur la résistance chimique, sur la résistance aux chocs et les conditions de mise en œuvre par exemple. La nature de la matrice doit être choisie avec précaution afin d'apporter les propriétés souhaitées mais aussi de fournir une compatibilité fibre/matrice optimale. La matrice organique est un polymère qui, pour rappel, est défini comme une macromolécule constituée d'un grand nombre d'unités répétitives appelées monomères. Ces monomères sont réunis par des liaisons covalentes formant ainsi la chaîne polymérique. Les polymères peuvent être divisés en deux familles ; les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables. La différence essentielle entre ces matériaux est la nature des phénomènes physiques assurant leur cohésion.

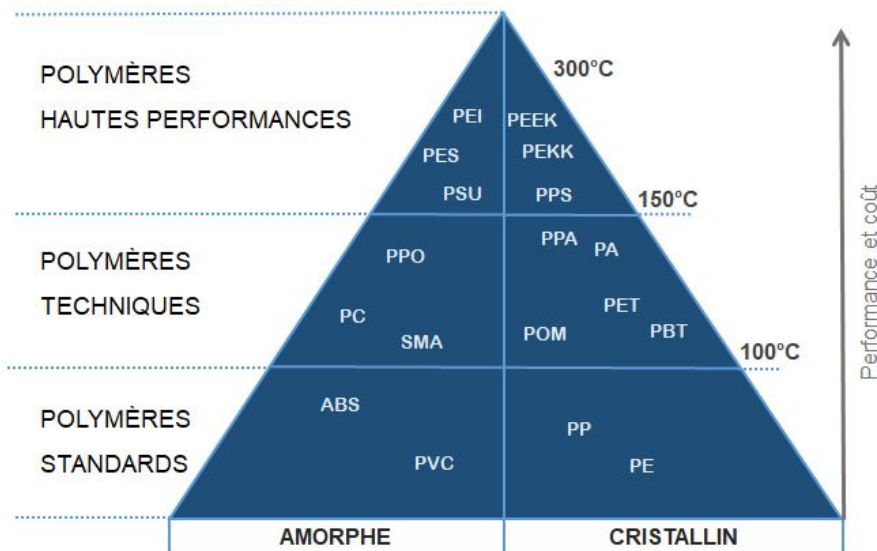
Les **polymères thermodurcissables (TD)**, souvent appelés résine, forment après leur mise en œuvre un réseau tridimensionnel de macromolécules maintenues par des liaisons chimiques de forte énergie (liaisons covalentes) comme on peut le voir en Figure 1.1. Ils se présentent sous forme d'un liquide fluide ou visqueux, permettant une facilité d'imprégnation



**Figure 1.1** – Structure des polymères thermoplastiques et thermodurcissables (après réticulation)

des fibres. Les polymères TD sont mis en forme en déclenchant une réaction de polymérisation grâce à l'ajout d'un durcisseur et/ou catalyseur sous chaleur. C'est cette polymérisation qui induit un pontage des macromolécules et la solidification définitive de la structure. Le produit fini est infusible et insoluble et ne peut être retravaillé après solidification. Parmi les résines TD les plus courantes, on peut citer les résines polyester, peu coûteuses et utilisées dans les applications de grande diffusion, les résines époxy pour les applications hautes performances, les résines vinylester et les résines phénoliques.

Les **polymères thermoplastiques (TP)** sont constitués de longues molécules linéaires, maintenues entre elles par des liaisons physiques de faible énergie (liaisons hydrogène ou de Van der Waals Figure 1.1). Ils ont la capacité de se ramollir et de se solidifier de façon réversible sans impact négatif sur leurs propriétés physiques, ce qui leur permet de pouvoir être considérés comme recyclables. En effet, lorsque les polymères TP sont chauffés à une température suffisante, les liaisons de faible énergie se cassent. Le polymère étant à l'état « fondu », il peut être mis en forme par des techniques usuelles (thermoformage, extrusion, injection), les liaisons viennent ensuite se rétablir lors du refroidissement.



**Figure 1.2** – Classification des thermoplastiques selon leur température d'utilisation



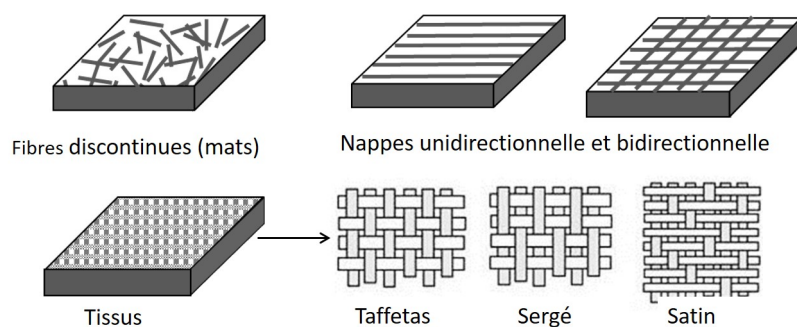
Il est possible de classer les polymères TP en 3 sous-catégories d'après leurs performances (Figure 1.2). Les polymères dit standard et techniques, comme le Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP) et Polyamide (PA) sont généralement utilisés sans renfort et présentent un bon compromis coût/performance. Les polymères hautes performances comme le Poly Ether Ether Cétone (PEEK), le Poly Ether Imide (PEI) et le Poly Sulfure de Phénylène (PPS) sont une gamme de polymères pouvant résister à de fortes sollicitations mécaniques, thermiques et chimiques. De par leur grande technicité, ils sont destinés à des domaines exigeants tels que l'aéronautique et sont souvent associés à des renforts de hautes résistances comme les fibres de carbone. Leurs températures d'utilisation élevées s'étalent au-delà de 150°C, si bien qu'ils sont considérés comme des **polymères thermostables (TS)**.

### 1.1.2 Renfort

Le rôle du renfort est d'assurer la tenue mécanique du matériau en apportant rigidité et résistance à la rupture ou absorption de choc selon leur nature (BOURBAN, 2004). Ils peuvent également apporter de bonnes propriétés thermiques, électriques et chimiques. Les travaux de cette thèse sont concentrés sur les renforts dit organiques regroupant les charges naturelles, aramide et les charges à base de carbone (fibres, noir, nanotubes). Les renforts peuvent se présenter sous forme de particules ou de fibres longues ou courtes. Les fibres ne sont généralement pas utilisées telles quelles, c'est-à-dire sous forme de monofilament. Afin de bénéficier au mieux de leurs propriétés mécaniques, elles sont agencées avant la mise en œuvre du composite. Les fibres se retrouvent principalement sous les formes suivantes (REINHART et al., 1987) :

- Les **fil**s, formés de fibres longues tressées entre elles ;
- Les **mats**, désignant généralement un assemblage aléatoire de fibres courtes non tissées (Figure 1.3) ;
- Les **plis** ou **nappes unidirectionnels** ou **bidirectionnels**, les fibres sont placées de façon parallèle (Figure 1.3) ;
- Les **tissus** ou **roving**, désignant un tissage de fibres. Il existe une gamme très large de tissus, classée selon leur motif de tissage et leur grammage. Parmi les tissages les plus utilisés on distingue le tissage taffetas, le sergé et le satin (Figure 1.3) ;
- Les **multiaxiaux** ou **cross ply**, formés d'une superposition de nappes unidirectionnelles selon différentes orientations. On retrouve classiquement les biaxiaux (+45° -45°), les triaxiaux (+45° -45° 0°) et les quadriaux (+45° -45° 0° 90°).

Les fibres longues agencées en tissus multiaxiaux sont les plus employées dans les composites puisqu'elles permettent de renforcer la pièce dans les directions où elle sera la plus sollicitée.



**Figure 1.3** – Architecture des renforts fibreux

Les renforts fibreux sont définis par leurs propriétés mécaniques comme la résistance mécanique (ou à la rupture)  $R_m$  et le module élastique  $E$ , issues le plus souvent de leur

**Table 1.1** – Comparaison des différentes fibres de renforcement (CARAMARO, 2005) (BALEY, 2013)

Fibre	Densité	Module élastique (GPa)	Résistance mécanique en traction (MPa)	T°max de service (°C)
Lin	1,54	2,75 – 85	345 – 2000	200
Jute	1,44	10 – 30	393 – 773	200
Verre E	2,58	75	2500	460
Carbone HR	1,76	235	3200	600
Aramide	1,47	185	3400	500
Céramique SiC	2,80	200	2800	1000

comportement en traction uniaxiale. Leurs propriétés physico-chimiques, telles la densité et la température maximum d'utilisation, sont également déterminantes pour leur intégration au sein d'un composite. A titre de comparaison, les caractéristiques de plusieurs fibres organiques et inorganiques (verre, céramique) sont présentées dans le Tableau 1.1. Les fibres de carbone et d'aramide sont de loin les plus intéressantes en termes de ratio poids/propriétés mécaniques. Les fibres de verre ont des propriétés intermédiaires, elles ont pour principal avantage d'être peu coûteuses. Malgré un meilleur impact environnemental, les fibres naturelles ne peuvent pas, à ce jour, concurrencer les fibres de carbone, d'aramide et céramiques de par leur faible résistance mécanique et thermique.

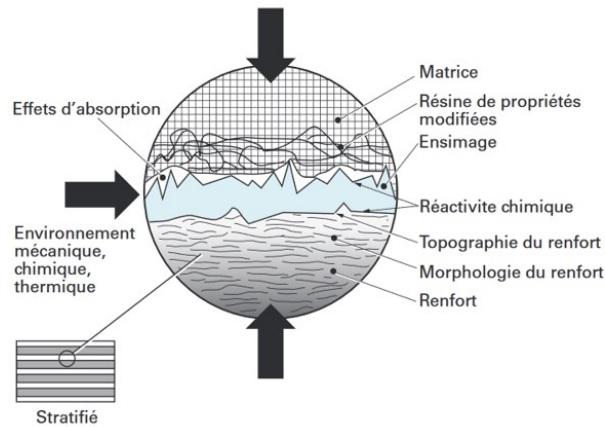
### 1.1.3 Interface fibre/matrice

Par définition, l'interface est un plan ou une surface formant une frontière commune à deux domaines aux propriétés différentes. Dans le cas des composites, l'interface, séparant la matrice du renfort, a une épaisseur non nulle et présente une structure et composition différente des fibres et du polymère (BERGERET et al., 2006). Elle est alors qualifiée « d'interphase ». Cette « interphase » est le lieu de nombreuses interactions entre la matrice et le renfort comme l'adsorption chimique et physique, la réactivité chimique ou bien les modifications de structures cristallines (Figure 1.4). C'est aussi dans cette zone que la concentration de défauts, tel qu'un mouillage imparfait, est la plus importante. Pour la suite de cette section, le terme d'interface sera utilisé afin d'éviter toute confusion. L'interface tient un rôle essentiel sur la qualité finale du composite. En effet, pour obtenir un composite à hautes performances, il est communément admis que l'interface fibre/matrice doit être parfaite afin d'assurer la continuité du matériau et transmettre les efforts mécaniques de la matrice vers la fibre (ZHANDAROV, 2005). L'interface a également un rôle de protection contre le vieillissement, notamment en milieu humide.

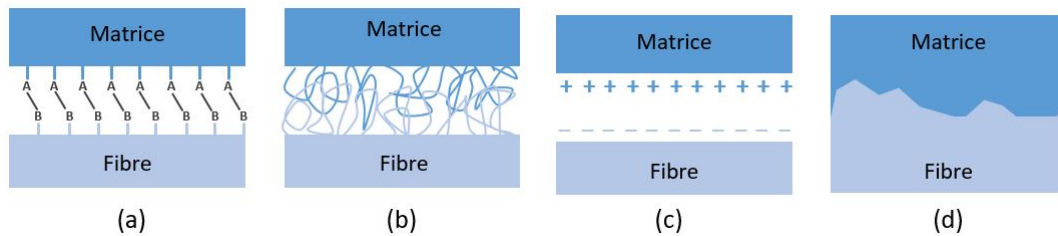
#### Interactions à l'interface

Les interactions dans la zone d'interface sont complexes. Malgré de nombreuses études sur les mécanismes mis en jeu à l'interface, il est très difficile d'établir une théorie générale. Ces phénomènes peuvent agir de façon isolée ou de manière combinée. BOUZOUITA, S. et NGUYEN, D.C. ont répertorié les principales théories d'adhésion entre la matrice et la fibre :

- **Couplage chimique** : L'adhésion chimique est le résultat de réactions chimiques qui ont lieu à l'interface entre la fibre et la matrice. Il s'agit de liaisons primaires (ioniques et/ou covalentes) qui se forment lorsque les groupes de surface des deux constituants sont compatibles (Figure 1.5(a)). La concentration et la force de ces liaisons contrôlent la résistance de l'interface. Elles sont souvent favorisées par des agents de couplage introduits dans la matrice ou les traitements de la fibre (NGUYEN, D.C., 2016). On peut citer comme exemple le traitement d'oxydation des fibres de carbone favorisant une meilleure interface avec différents types de polymères (BOUZOUITA, S., 2011).



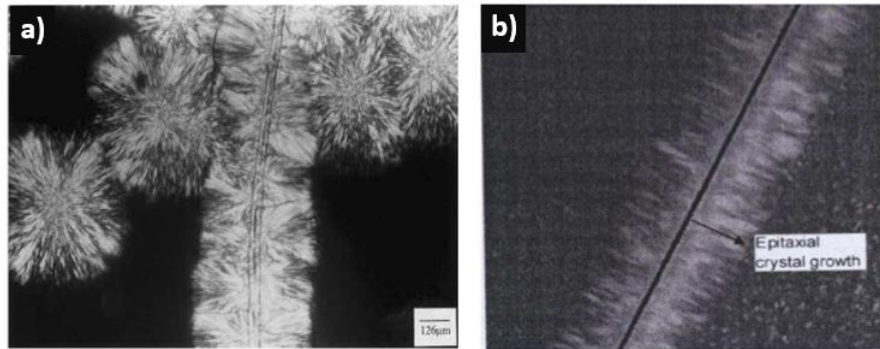
**Figure 1.4** – Interface entre les renforts et la matrice (BERGERET et al., 2006)



**Figure 1.5** – Mécanismes à l'interface : (a) couplage chimique, (b) enchevêtrement moléculaire, (c) attraction électrostatique et (d) adhésion mécanique

- **Interactions physiques, mouillage :** Ce phénomène thermodynamique apparaît lorsque deux surfaces électriquement neutres sont suffisamment proches l'une de l'autre. Tous les liquides ou les solides possèdent une énergie de surface dépendant d'interactions interatomiques et/ou intermoléculaires (de type Van Der Waals et acido-basique). Au niveau de l'interface, la différence d'énergie de surface amène par équilibre des forces à une contrainte en tension. La formation de l'interface est donc reliée à l'énergie de surface individuelle de la fibre et de la matrice.

Ce mécanisme d'adhésion peut donner lieu au phénomène de transcristallinité observé pour les polymères semi-cristallin en contact avec des fibres de carbone, verre, aramide ou bien naturelles (QUAN et al., 2005). Il s'agit d'un cas particulier de nucléation hétérogène qui a lieu lorsqu'un polymère à l'état fondu est au contact d'une surface ayant une grande capacité de nucléation. La présence de la fibre provoque une germination de surface et a pour conséquence une croissance préférentielle des cristaux le long de la fibre, on parle de croissance épitaxiale (CARNEVALE, P., 2014). La Figure 1.6 illustre bien ce phénomène, il est clairement visible que la couche transcristalline croît perpendiculairement à la fibre jusqu'à ce que le front de croissance rencontre des sphérulites nucléés dans la masse du polymère. La zone transcristalline peut atteindre une épaisseur de l'ordre de dix fois le diamètre des fibres (70  $\mu\text{m}$  environ pour les fibres de carbone) (THOMAS, C., 2011). La présence d'une zone transcristalline a un impact sur le transfert de charge entre la matrice et les fibres mais les conséquences sur les propriétés mécaniques globales du composite ne sont pas clairement définies (QUAN et al., 2005). Un ensimage de la fibre compatible avec la matrice permet de réduire ou supprimer la transcristallinité et assurer un meilleur transfert de charge (GIRAUD, I., 2011).



**Figure 1.6** – (a) Zone transcristalline dans un composite lin/PP isostatique ( $5 \text{ kV} \times 200$ ) (QUAN et al., 2005) (b) Zone transcristalline dans un composite carbone/PP (THOMAS, C., 2011)

- **Diffusion et inter-diffusion** : Cette théorie considère qu'au niveau de l'interface apparaît un phénomène d'interdiffusion des macromolécules constituant la fibre et la matrice. Ces dernières vont venir s'enchevêtrer et former une zone intermédiaire « d'interphase » visible en Figure 1.5(b). L'adhésion par diffusion pourrait alors se produire seulement lorsque la mobilité des macromolécules de la fibre est suffisante et si elles sont solubles dans la matrice. Ce type d'adhésion dépend de la liaison entre les chaînes et de la longueur des chaînes. Le traitement de greffage des fibres, notamment naturelles, permet d'améliorer ce mécanisme par la diffusion des segments de chaîne de molécules greffées dans la matrice (PARK et al., 2006).

- **Attraction électrostatique** : Si les fibres et la matrice sont chargées différemment, l'une positive et l'autre négative (Figure 1.5(c)) alors l'adhésion est créée par les forces électrostatiques au niveau de l'interface (BOUZOUITA, S., 2011). La force de cette liaison dépend de la densité surfacique de charge des deux constituants. Elle est généralement faible.

- **Adhésion mécanique** : Lorsque les deux surfaces sont en contact, une adhésion mécanique peut apparaître. Elle se forme grâce à l'ancrage de la matrice dans les cavités et aspérités de la surface de la fibre. De ce fait, une surface de fibre rugueuse et poreuse favorisera l'infiltration de la matrice liquide qui restera imbriquée lorsqu'elle se solidifiera (Figure 1.5(d)) (NGUYEN, D.C., 2016). Les fibres végétales sont généralement plus rugueuses et réagissent mieux à ce type d'adhésion.

### Facteurs influençant la liaison interfaciale

La qualité de la liaison interfaciale et les interactions mises en jeu ont directement une conséquence sur les propriétés du composite. L'interface dépend :

- De la nature des liaisons : par exemple de fortes liaisons interfaciales engendreront des composites de hautes résistances mécaniques mais à ruptures fragiles. A l'inverse, des liaisons faibles favoriseront une interphase souple et amélioreront la résistance aux chocs (BERGERET et al., 2006) ;
- Des propriétés des constituants : directement liées à la nature des liaisons. Ces dernières dépendent de l'arrangement atomique et moléculaire, des compositions chimiques et des propriétés morphologiques ;
- De la présence de zones transcristallines : seulement pour les composites semi-cristallins. Elles peuvent apporter un effet positif ou négatif ;
- Du type de matrice : Les mécanismes d'adhésion sont différents selon le type de polymère. Pour les matrices TD, la polymérisation est réalisée « in situ », l'adhésion par couplage chimique pourrait alors être favorisée. Pour les matrices TP, déjà polymérisées,

il y a peu de liaisons chimiques formées et l'adhésion est plutôt mécanique ou via des interactions secondaires.

Les phénomènes présents à l'interface sont directement contrôlés par le traitement de la fibre et leur ensimage. Ils permettent de favoriser l'un ou l'autre des mécanismes. Par exemple, on peut citer les traitements physiques qui apportent une surface plus rugueuse aux fibres, favorisant l'emboîtement mécanique ou bien l'ensimage de fibres de carbone qui permet de favoriser l'adhésion chimique entre la fibre et la matrice.

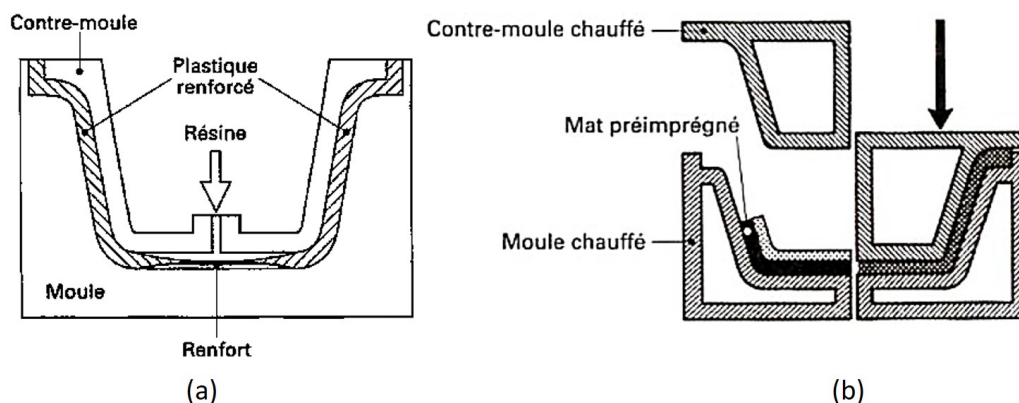
#### 1.1.4 Mise en oeuvre des composites

Une des problématiques des déchets composites, hors déchets de production, est qu'ils sont très hétérogènes de par la grande variété de matrices, de fibres et d'architectures de renfort possibles. La réutilisation des fibres de carbone est dépendante de sa forme initiale (longue, courte, tissée, etc.). Afin de mieux comprendre l'impact que la mise en oeuvre d'un composite peut avoir sur son traitement de recyclage et sur la valorisation des fibres, les principaux procédés industriels de mise en forme des composites sont présentés ci-dessous. Le choix d'un procédé en particulier dépend de la nature de la matrice, de la longueur de fibre et du type de semi-produit utilisé.

- **Les pré-imprégnés :** Selon le type de procédé de mise en forme choisi, il est possible d'utiliser des pré-imprégnés ou prepregs. Un pré-imprégné est un produit semi-fini constitué à partir de tissus secs, nappes ou mats de fibres sur lesquels est déposé un excès de matrice par des technologies d'imprégnation (par solvant, à chaud ou par poudre). La mise en forme des pré-imprégnés consiste simplement à les solidifier en les chauffant. Les pré-imprégnés forment donc en grande partie la structure géométrique finale du composite.

- **Moulage au contact :** La mise en forme des composites par moulage au contact repose sur 2 grandes étapes : premièrement, disposer les fibres et la matrice liquide dans un moule et deuxièmement solidifier la matrice. Les problématiques associées à ces procédés sont par exemple d'assurer l'imprégnation des fibres par la matrice sans bulles ou vides. Le moulage au contact est quasi exclusivement destiné aux matrices TD et fibres sous forme de tissus de mats ou pré-imprégnés.

- **Resin Transfert Moulding (RTM) et moulage par thermocompression :** Le procédé RTM ou moulage par injection basse pression en français, consiste à venir injecter la matrice dans un moule fermé. Le semi-produit fibreux est placé dans l'entrefer du moule qui est ensuite fermé solidement (Figure 1.7). La matrice est alors injectée en un ou plusieurs points à basse pression (1,5 bar à 4 bar).



**Figure 1.7** – a) Moulage par injection (RTM) et b) Moulage par compression (BERBAIN et al., 1997)

Le moulage par thermocompression repose presque sur le même principe. Les fibres et la matrice solide sont toutes les deux introduites dans le moule. L'ensemble est comprimé entre deux plaques chaudes à forte pression (de 150 bar à 300 bar). La matrice polymère va alors se liquéfier et le matériau composite vient prendre lentement l'empreinte du moule. Ces deux méthodes de moulage sont destinées autant à des matrices TD que TP. Les fibres sont sous forme de mats, de tissus ou bien de pré-imprégnés.

- **Pultrusion** : Le procédé de pultrusion permet de fabriquer en continu des tubes et profilés de section constante. Le principe est visible en Figure 1.8, les renforts sous forme de bandes sont tirés en continu pour d'abord être imprégnés de polymère (TD ou TP) et ensuite être introduits dans une filière d'extrusion pour polymériser la matrice. L'ensemble est alors refroidi et coupé à la longueur souhaitée. La pultrusion permet de produire en grande quantité et de plutôt bonne qualité.

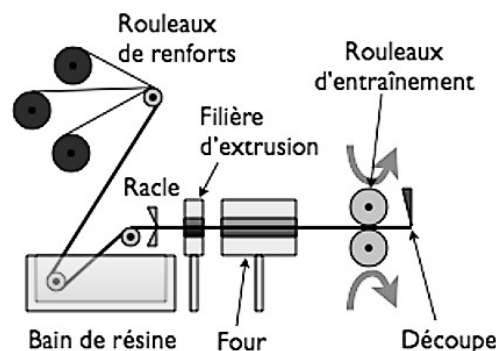


Figure 1.8 – Procédé de mise en œuvre par pultrusion

Les principaux procédés de mise en œuvre abordés dans ces travaux de thèse, autant pour la description des déchets composites à recycler que pour la formulation des composites à fibres de carbone recyclées, sont les pré-imprégnés, la thermocompression et la pultrusion.

## 1.2 Les fibres de carbone

Les fibres de carbone sont un des matériaux de renforcement les plus employés dans les composites hautes performances, destinés à remplacer les métaux. En effet, les caractéristiques des fibres de carbone couvrent un large éventail de propriétés thermo-physiques qui peuvent être adaptées à l'application souhaitée. Ces propriétés sont dépendantes du précurseur choisi ainsi que des conditions de fabrication appliquées. Ces paramètres opératoires influent directement sur la structure, la composition chimique et les résistances mécaniques des fibres de carbone. De plus, il est bien connu que le recyclage thermique des CFRPs génère des changements dans les propriétés des fibres (FERNÁNDEZ et al., 2018). La connaissance de la fabrication, des propriétés physico-chimiques et des modifications de surface de ce renfort est essentielle dans la compréhension des mécanismes de dégradations mis en jeu lors du recyclage et dans l'estimation de leur potentielle valorisation.

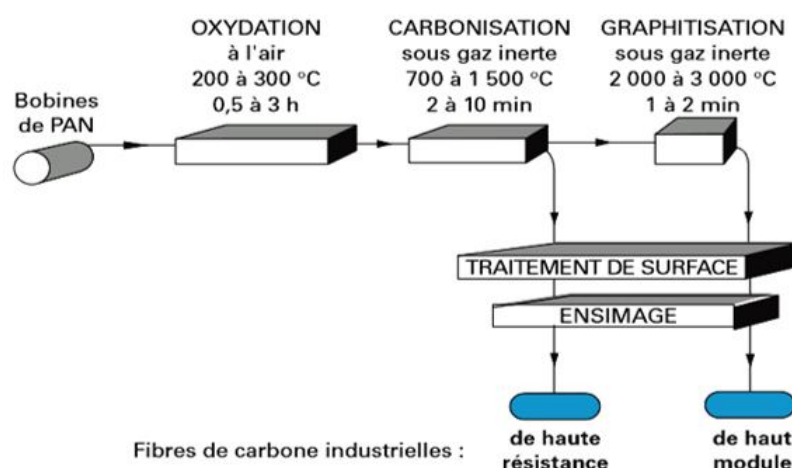
### 1.2.1 Procédé de fabrication

Les fibres de carbone sont des matériaux contenant en moyenne 92 % en masse de carbone dans leur composition (HUANG, 2009). Elles peuvent être obtenues via différents précurseurs, apportant des propriétés différentes selon leur nature chimique. Les 2 principaux précurseurs utilisés pour fabriquer des renforts sont le **Poly Acrylo Nitrile (PAN)** ou le **brai de mésophase** (CHAND, 2000). A ce jour, c'est le PAN qui est majoritairement choisi pour



la production de fibre de carbone, avec une couverture de 96 % du marché des fibres de carbone (DAS et al., 2016). Il y a quatre étapes essentielles dans sa production : la polymérisation de l'acrylonitrile, le filage, l'étirage et l'enroulement. La qualité finale du précurseur PAN dépend de la précision de ces étapes et affecte également la qualité des fibres de carbone. Lors de l'enroulement, les monofilaments de PAN, de 10 à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre, sont rassemblés par groupe de 1 000 à 24 000, prêts à être enroulés puis déplacés vers les installations de production de fibre de carbone. Le précurseur brai de mésophase est un mélange d'hydrocarbures aromatiques issu de résidus de houille et de pétrole. La première étape de fabrication consiste à traiter thermiquement le brai isotrope afin d'orienter les molécules polyaromatiques, on obtient alors une mésophase (cristaux liquides, état entre liquide et solide cristallin). Comme pour le PAN, cette mésophase va être filée et étirée afin d'obtenir des fibres de brai.

La conversion du précurseur en fibre de carbone requiert 2 à 3 traitements thermiques : l'oxydation (aussi appelé stabilisation), la carbonisation et, selon les propriétés désirées, la graphitisation (DUPUPET, 2008). Ces traitements s'effectuent alors que la fibre de précurseur est sous tension. Ils sont illustrés pour le PAN en Figure 1.9. L'**oxydation** est réalisée sous air pour des températures entre 200-300  $^{\circ}\text{C}$ , ce qui va permettre de rendre la fibre infusible en l'amenant vers une structure rigide et thermiquement stable. A noter que cette étape doit être parfaitement contrôlée pour le précurseur PAN, afin d'éviter localement des points chauds responsables d'une scission de la chaîne polymère, conduisant à un vide ou à une structure défectueuse dans la fibre de carbone finale (NEWCOMB, 2016). Le traitement de **carbonisation** a ensuite lieu sous gaz inerte entre 700  $^{\circ}\text{C}$  à 1500  $^{\circ}\text{C}$  afin de libérer la majorité des hétéroatomes (N, O). Au cours de ce processus, la teneur en carbone augmente pour atteindre des taux supérieurs à 90 %. La conversion de la structure stabilisée, obtenue après oxydation, en une structure bien plus ordonnée se produit. La tension appliquée sur la fibre assure un alignement plus élevé des plans basaux (002). Il convient de remarquer que l'augmentation de la température de carbonisation entraîne une augmentation de la taille des cristallites (GUIGON et al., 1986) ainsi qu'un meilleur alignement (RULAND, 1967). Les propriétés mécaniques des fibres de carbone sont également très influencées par cette étape. Enfin, une **graphitisation** sous gaz inerte entre 2000  $^{\circ}\text{C}$  à 3000  $^{\circ}\text{C}$  peut être réalisée pour augmenter le module de traction si souhaité.

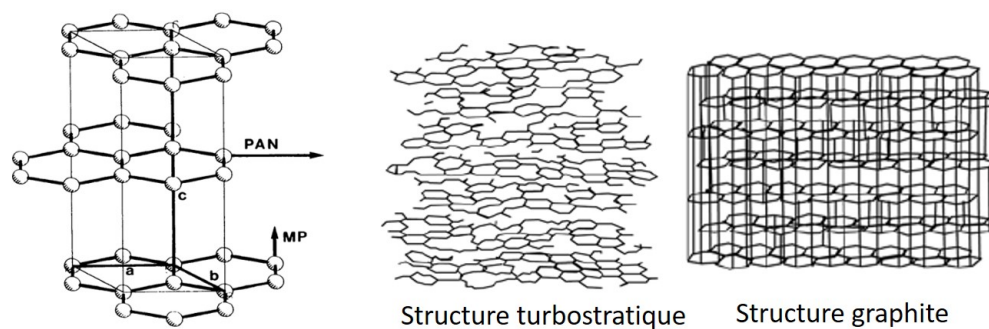


**Figure 1.9** – Principe de fabrication des fibres de carbone ex-PAN (DUPUPET, 2008)

## 1.2.2 Propriétés structurales et comportement mécanique

### Structure atomique

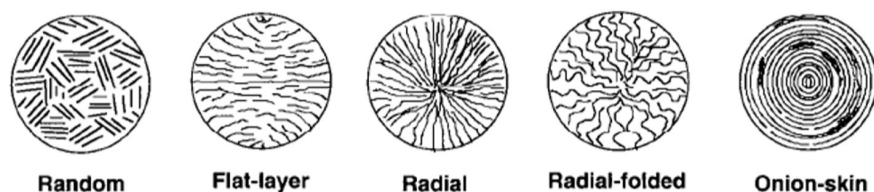
La structure atomique d'une fibre de carbone est assez similaire au graphite hexagonal compact. Le graphite, présenté en Figure 1.10, est un empilement selon l'axe  $c$  de plans basaux (002), aussi appelés feuillets de graphène, composés d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  disposés en hexagones de façon périodique. Les forces intermoléculaires entre les feuillets de graphène sont faibles, de type van der Waals. Ils peuvent s'empiler soit de façon régulière, soit de façon aléatoire : on parle alors de structure graphitique dans le premier cas et turbostratique dans le second (Figure 1.10). L'agencement des feuillets de graphène et donc le niveau de graphitisation de la fibre de carbone dépendent du précurseur utilisé et du procédé de synthèse. La fibre de carbone peut être turbostratique, graphitique ou présenter une structure hybride.



**Figure 1.10** – Unité de graphite représentant la direction préférentielle des feuillets de graphène selon l'axe de la fibre dans fibre ex PAN et fibre ex brai de mésophase (MP) (J. L. FIGUEIREDO et al., 2012)

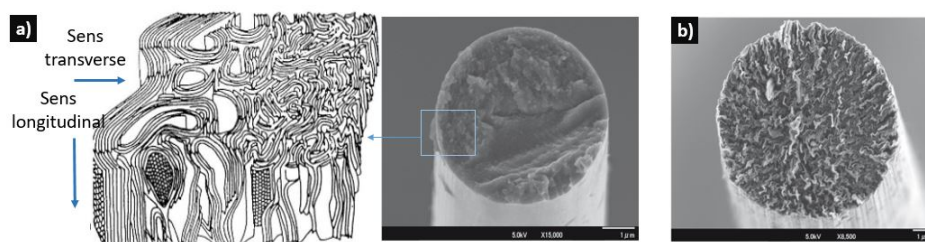
Généralement, l'agencement cristallin graphitique n'est observable que sur les fibres ex-brai (MP) alors que la structure turbostratique correspond aux fibres ex-PAN. Les différents types de texture transverse des fibres de carbone ex-brai sont décrits en Figure 1.11. Pour rappel, les microdomaines cristallins sont formés pendant le filage de la mésophase. Leur organisation se définit ensuite lors des différents traitements thermiques du procédé de fabrication de la fibre de carbone.

De par leur arrangement aléatoire, les fibres ex-PAN ne présentent pas de structure ordonnée. Néanmoins, différents modèles ont été proposés pour décrire leur microstructure. Par exemple, dans le modèle décrit par Wick, les feuillets de graphène sont alignés parallèlement à la direction de la fibre tout en étant empilés de manière aléatoire dans la direction transversale (Figure 1.12). Dans la direction transversale, les régions cristallines sont séparées par des microvides, tandis que dans la direction longitudinale, les régions sont séparées par des zones de flexion et de torsion (dislocation).



**Figure 1.11** – Microstructure typique des fibres ex-brai commerciales (section transverse)(HUANG, 2009)





**Figure 1.12** – (a) Image MEB de la section d'une fibre de carbone ex-PAN (5 kV  $\times$  15000) et représentation de sa microstructure (b) Image MEB d'une fibre ex-braï (5 kV  $\times$  8500) (NAITO et al., 2010)

### Propriétés de surface

Les propriétés de surface des fibres de carbone sont intimement liées à leurs structures internes et majoritairement définies lors de la phase de graphitisation. Les feuillets de graphène sont peu sensibles aux attaques chimiques. De ce fait, plus la température de graphitisation sera élevée, plus ces derniers seront orientés, réduisant ainsi le nombre de sites réactif à la surface des fibres (BASCOM et al., 1987). Toutefois, lors du procédé de fabrication, les atomes de carbone de bord viennent chimisorber les gaz environnements (oxygène, hydrogène, ou halogènes) aboutissant à la formation de plusieurs groupes fonctionnels en surface des fibres. Les plus courants sont des groupes carboxyles, phénols ou quinones (J. L. FIGUEIREDO et al., 2012). La surface spécifique des fibres de carbone est faible, aux alentours ou en dessous de  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  selon la gamme de fibre et les traitements de surface pouvant être appliqués (YUAN et al., 2012)(KAFI et al., 2013). Leur indice de rugosité reste donc modéré ce qui en fait des fibres considérées comme "lisses" à l'opposé des fibres naturelles. En conclusion, en raison de leurs propriétés surfaciques, les fibres de carbone présentent une mauvaise adhérence interfaciale avec une grande partie des matrices polymériques.

### Défauts surfaciques et volumiques

Les fibres de carbone présentent naturellement des défauts structurels à la fin de leur fabrication ayant un impact direct sur leurs propriétés mécaniques. Ces imperfections sont brièvement illustrées en Figure 1.13 et peuvent être de 3 types (NUNNA et al., 2017) :

- Défauts volumiques tels que pores, fissures et défauts dus à une contrainte interne ;
- Défauts surfaciques : entaille et perforation ;
- Hétérogénéité de la structure radiale ;
- Défauts dit intrinsèques.

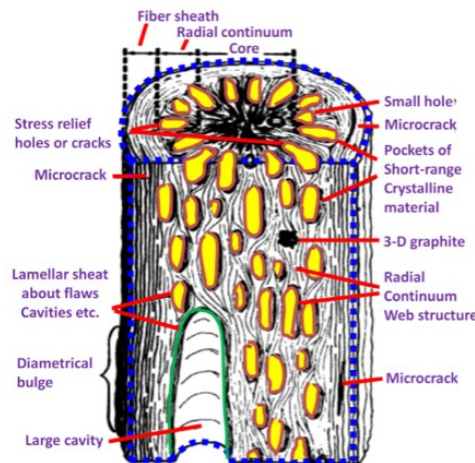
Les défauts volumiques, présents en majorité, sont toujours liés à la phase de production et sont des pores ou des inclusions d'impuretés de formes et tailles variées. Les plus grandes cavités rencontrées sont de longs prismes ou aiguilles, jusqu'à  $4 \mu\text{m}$  de largeur et  $< 100 \mu\text{m}$  de longueur (KALNIN, 1982). Ils ont été reportés à la fois dans la fibre de carbone et le précurseur et peuvent être une conséquence de certaines déficiences dans le processus de filage de ce dernier. Dans certains cas, de longues cavités cylindriques, situées au centre de la fibre, peuvent être visibles dues à la volatilisation lors de l'étape d'oxydation d'éléments insuffisamment stabilisés. Les impuretés peuvent être aussi bien organiques qu'inorganiques. Celles-ci sont susceptibles de générer des cavités lors de leur disparition. Enfin, il est possible de rencontrer des cristallites de graphite tridimensionnel. Ces dernières, en raison de leur grande anisotropie et de leur mauvaise orientation par rapport à l'axe des fibres, sont considérées comme des sources de microfissures critiques.

Les défauts surfaciques sont les plus dommageables. En effet, dans la majorité des cas, la fracture en traction débutera à la surface de la fibre et se propagera transversalement à l'axe de la fibre. Les défauts les plus visibles sont ceux issus de la fusion et la rupture de deux fibres

ou plus lors de l'étape d'oxydation, laissant apparaître une rainure ou fosse dentelée dans une fibre et une saillie correspondante sur l'autre. Des rainures peuvent être également générées le long de la fibre dans le cas d'un traitement de surface trop sévère. Comme précédemment, des porosités et inclusions peuvent être présentes en surface. Enfin, des impuretés, particules granulaires, peuvent être déposées sur la fibre au cours de sa fabrication et intégrées à sa surface lors de la carbonisation.

Une hétérogénéité radiale peut également être constatée sur les fibres de carbone. Lors du processus d'oxydation du précurseur, une différence de structure entre le cœur et la surface externe de la fibre apparaît, c'est ce qu'on appelle l'effet cœur-peau (*skin-core effect*). Une zone de transition apparaît entre les deux structures.

Enfin, on peut également considérer les défauts intrinsèques faisant partie intégrante de la microstructure de la fibre de carbone. Il peut s'agir d'une mauvaise orientation des cristallites mais aussi de dislocation et de carbone interfibrillaire désordonnés (KALNIN, 1982). Tous ces défauts sont susceptibles d'avoir un impact sur l'apparition de la rupture. Leur taille et occurrence ont un impact direct sur les distributions statistiques de la contrainte à la rupture.



**Figure 1.13** – Représentation des défauts d'une fibre de carbone ex-PAN (RAPHAEL et al., 2018)

### Comportement mécanique et influence sur les propriétés du composites

Les fibres de carbone présentent des propriétés mécaniques élevées, une excellente conductivité électrique et une bonne conduction thermique. Par rapport aux autres fibres (verre et aramide), elles ont une meilleure tenue en compression et en fatigue, par contre leur tenue aux chocs est plus faible. Les CF peuvent être classées selon leur module élastique  $E$  (DUPUPET, 2008) :

- Les fibres d'usage général (UG) :  $E < 200$  GPa ;
- Les fibres Haute Résistance (HR) :  $200 < E < 250$  GPa ;
- Les fibres à Module Intermédiaire (MI) :  $250 < E < 350$  GPa ;
- Les fibres Haut Module (HM) :  $350 < E < 550$  GPa ;
- Les fibres de Très Haut Module (THM) :  $E > 550$  GPa.

Pour caractériser le comportement des fibres de carbone, les tests suivants sont utilisés : traction sur monofilament, traction sur mèche entière et traction sur mèche imprégnée. Pour ce dernier, on vient tout d'abord imprégner une mèche de fibre dans la résine puis chauffer le tout afin que cette dernière polymérise. On obtient alors un composite d'une seule mèche de carbone qui est testé en traction selon la norme NF EN ISO 10618. Il est aussi possible d'effectuer d'autres tests mécaniques comme de la compression, des tests de

---

fatigue et de la tenue au choc. L'adhésion à la matrice peut être mesurée grâce à un test de cisaillement interlaminaire ILSS (Interlaminar Shear Stress). La qualité de la fibre dépendra de sa résistance en traction, de son module d'Young, de sa masse volumique et linéique (masse par unité de longueur) ainsi que son taux d'ensimage.

En tant que renfort, les propriétés mécaniques de la fibre et sa qualité jouent un rôle majeur dans les performances du composite. La qualité de la fibre dépend de la phase de fabrication ainsi que des traitements ultérieurs qui lui sont appliqués. Le taux de fibre de carbone dans le composite a également un fort impact, plus il y a de fibres, plus la masse volumique et les propriétés mécaniques du matériau augmentent. Le transfert de charge matrice/renfort est aussi lié à la longueur de fibre. Les propriétés mécaniques, notamment module de traction, vont augmenter avec la longueur jusqu'à une valeur limite. Les caractéristiques mécaniques de la fibre de carbone sont apportées de manière bénéfique au composite si l'interface fibre/matrice est bonne.

### Comportement thermique

Le comportement thermique des fibres de carbone découle du type de précurseur, des températures appliquées lors des étapes de fabrication et de ce fait de leur microstructure. Plus précisément, cette propriété est liée à la concentration de défauts volumiques et surfaciques cités précédemment (NEWCOMB, 2016). L'augmentation des température de carbonisation et de graphitisation entraîne l'accroissement de l'orientation des feuillets de graphène. En conséquence, les fibres à haut module sont plus stable thermiquement. Les fibres de carbone ex-PAN disponibles dans le commerce ont des conductivités thermiques à température ambiante allant de  $5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à  $156 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , contre  $26 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à  $800 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour les fibres ex-brai.

Des traitements thermiques, hors procédé de fabrication, peuvent encore être appliqués à la fibre de carbone afin d'augmenter leur stabilité thermique. S. WANG et al. a observé l'influence d'un traitement thermique d'une heure effectué à  $1400^\circ\text{C}$  sous vide sur les propriétés physico-chimique de fibres ex-PAN. Les resultats ont montré une diminution du ratio d'atomes d'oxygène et d'azote à la faveur des atomes de carbone et une amélioration du degré de graphitisation de la fibre sans changement dans les propriétés en traction (S. WANG et al., 2006). A des températures supérieure à  $2000^\circ\text{C}$ , la surface de la fibre a tendance à devenir très lisse en raison du recuit des défauts de surface et de la fermeture des pores (J. L. FIGUEIREDO et al., 2012). Cependant, du fait de l'impact négatif sur la réactivité de surface de la fibre, ces traitements thermiques sont plutôt destinés à la préparation de composites à matrice céramique.

## 1.2.3 Modifications de surface des fibres de carbone

### Traitements oxydants et non oxydants

La fibre de carbone possède une surface chimiquement peu réactive. Utilisée sans traitement, elle a une faible adhérence avec la matrice polymère et en conséquence les CFRPs obtenus sont moins résistants au cisaillement inter laminaire (interlaminar shear strength ILSS). Pour pallier ce problème, la fibre subit nécessairement un traitement de surface. Ce traitement est classé comme oxydant ou non-oxydant (CHAND, 2000) :

- Les traitements oxydants sont l'oxydation en phase gazeuse ou en phase liquide par voie chimique ou électrochimique ;
- Les traitements non oxydants sont le dépôt de carbone sous forme plus active, la whiskerisation, le dépôt de carbone pyrolytique ou le greffage de polymère sur la surface de la fibre.

Les fibres traitées présentent des fonctions polaires à leur surface. L'oxydation électrolytique permet par exemple d'introduire des fonctions hydroxyle, cétone et carboxyle (DUPUPET,

2008). Ces traitements apportent alors un meilleur lien avec la matrice ce qui améliore au final les propriétés mécaniques du composite. Il est également possible d'utiliser des traitements physiques comme le traitement par plasma. Néanmoins dans l'industrie, l'oxydation électrolytique reste le procédé le plus employé puisqu'il est le plus doux et surtout utilisable en continu.

### Ensimage

A la suite du traitement de surface, un ensimage polymère est généralement appliqué. Cet ensimage protège la surface de la fibre, offre une meilleure maniabilité et un meilleur mouillage de la fibre par la matrice. Cela permet d'éviter l'endommagement de la fibre pendant les procédés de tissage et d'améliorer l'adhésion fibre-matrice (ZHANG, JING, 2012). L'ensimage peut être réalisé par électrodéposition, électropolymérisation ou tout simplement par trempage dans un bain d'ensimage (GIRAUD, I., 2011). Le choix de l'agent d'ensimage dépend du type de fibre et de matrice utilisées. En effet, il doit être compatible avec la matrice pour que cette dernière puisse interagir avec la surface de la fibre sans être néfaste pour les propriétés globales du composite. Les agents d'ensimage typiques sont l'époxy, l'uréthane ou encore le polyester (DUPUPET, 2008). L'ensimage représente 0,5-1,5 % de la masse de la fibre, ce qui équivaut à une épaisseur d'une centaine de nanomètres.

## 1.3 Les fibres et renforts naturels

Les fibres naturelles et leurs dérivés sont utilisés depuis des millénaires en guise de renfort structurel. A cause du contexte écologique et économique actuel, les matériaux pétro-sourcés sont de plus en plus délaissés. De ce fait, de nombreux travaux démontrent l'intérêt de l'emploi des fibres naturelles dans le domaine des composites. Toutefois, toutes les fibres naturelles ne peuvent être considérées comme fibre de renforcement.

Les fibres naturelles d'origine végétale sont majoritairement composées de (ligno-) cellulose (THOMAS et al., 2011). Elles peuvent être classées en sous familles selon la zone de la plante dont elles sont issues. On distingue (BALEY, 2013) :

- Les fibres libériennes /fibres de l'écorce (jute, lin, chanvre, ramie, kenaf, etc.) ;
- Les fibres de feuille (sisal, banane, chanvre de manille, ananas, etc.) ;
- Les fibres de graines et de fruits (coton, coir, coco, etc.) ;
- Les fibres de bois, cannes et roseaux (bambou, bagasse, etc.).

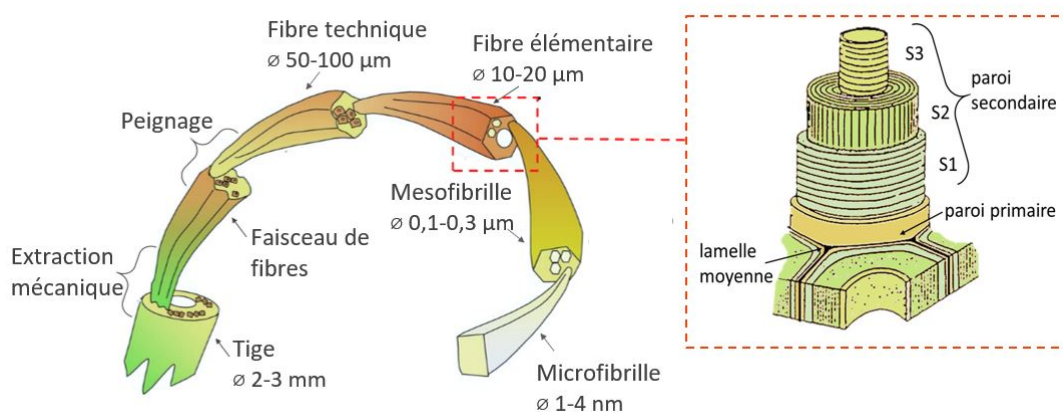
L'isolation des fibres à partir de la plante se fait en plusieurs étapes qui peuvent varier selon sa classification. Les principales étapes sont : la récolte, le rouissage, la séparation de la fibre par action mécanique, le peignage et enfin le filage.

### 1.3.1 Les fibres végétales libériennes

#### Structure

Les fibres végétales libériennes sont composées d'arrangements hiérarchiques complexes, illustrés en Figure 1.14 (BOS et al., 2006). Elles peuvent mesurer jusqu'à 1 m de long et regroupe 10 à 40 fibres élémentaires liées entre elles grâce à la pectine et à l'hémicellulose. Les fibres élémentaires considérées comme les cellules de la plante sont constituées de 3 couches qui se forment l'une après l'autre : la lamelle moyenne, la paroi primaire et la paroi secondaire (FUQUA, MICHAEL A. et al., 2012). La **lamelle moyenne** est une membrane primitive composée essentiellement de pectine. Mitoyenne entre deux cellules, elle permet de souder les fibres les unes aux autres. Se crée ensuite la **paroi primaire**, composée de cellulose, d'hémicellulose, de pectines et de très faibles quantités de protéines. Cette couche est très mince et le réseau de microfibrilles de cellulose y est désordonné, ce qui procure

à la paroi une forte élasticité. Au fur et à mesure du vieillissement de la cellule végétale, celle-ci sécrète de nouveaux constituants qui vont venir former une nouvelle paroi, la **paroi secondaire**. La paroi secondaire est décomposée en 3 couches S1, S2 et S3. La principale différence entre ces couches réside dans le sens des microfibrilles : vertical en S2 et quasi horizontal en S1 et S3. A noter également que la couche S2 est plus épaisse et qu'elle influe directement sur les propriétés mécaniques des fibres végétales (THOMAS et al., 2011). La nature des composés de la paroi secondaire est similaire à celle de la paroi principale mais avec une proportion plus importante de cellulose ce qui résulte en une structure plus solide. Arrivée à maturité, c'est-à-dire à la fin de la croissance de ces couches, d'autres substances peuvent s'intégrer à la microstructure de la fibre végétale. C'est le cas notamment de la lignine qui vient se déposer sur la cellulose au niveau de la lamelle moyenne puis des parois primaires et secondaires (PÉREZ, S., 2000).



**Figure 1.14** – Structure d'une fibre végétale (du macro au micro) et de la fibre élémentaire

### Propriétés des fibres végétales

Les fibres végétales présentent de nombreux avantages pouvant justifier leur usage en tant que renfort. Elles ont une faible densité, entre 1,35 à 1,55, assurant à la pièce composite finale une grande légèreté (SHAH, 2013). Avec des traitements de surface adéquats, leurs propriétés mécaniques peuvent concurrencer celles des fibres de verre. Elles possèdent une très bonne résistance aux chocs et absorption phonique. Enfin, leur principal atout est le caractère bio-sourcé et renouvelable de ce renfort permettant de réduire la dépendance vis-à-vis du pétrole et de limiter l'impact en fin de vie de ces matériaux. En effet, lorsque les fibres naturelles sont recyclées par incinération, le taux de  $CO_2$  relâché lors de cette opération reste inférieur à celui consommé par la plante pendant sa croissance. Ces fibres ont donc un faible impact écologique.

Bien que les fibres naturelles présentent des propriétés équilibrées, quelques inconvénients peuvent limiter leurs utilisations dans les composites. Leurs propriétés morphologiques et mécaniques sont très variables selon la variété de la plante et même la période de récolte, ce qui rend difficile la prédiction et la répétabilité des performances du composite. L'inconvénient majeur des fibres naturelles est leur nature hydrophile, avec des taux d'absorption d'humidité variant de 8 % à 13 %, ce qui tend à fragiliser les composites au contact d'un environnement humide (CÉLINO et al., 2014). Ce comportement est souvent une cause d'incompatibilité avec la nature hydrophobe des polymères, si bien que de nombreux traitements des fibres naturelles visent à remplacer les groupements hydroxyles en surface. Cependant, pour des matrices à fortes polarités telles les polyamides ou les résines phénoliques, il est parfois préférable de



laisser ces groupes intacts (FAULSTICH DE PAIVA et al., 2006). On peut également citer leur faible stabilité thermique, entraînant une limitation de la température de mise en œuvre du composite et destinant les renforts naturels à des matrices polymériques TD ou TP standard. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de caractériser cette dégradation. ALVAREZ et al. a étudié le comportement thermique des fibres végétales en ATG (ALVAREZ et al., 2004). L'ATG a pour principe de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Un premier pic de dégradation apparaît à 300 °C, correspondant à la décomposition thermique de l'hémicellulose et des liaisons glycosidiques  $\beta(1 \rightarrow 4)$  de la cellulose. Le second apparaît aux alentours de 360 °C et est dû à la dégradation de la cellulose. Le pic de la lignine est, quant à lui, plus large et superposé aux deux autres, il survient entre 200 °C et 500 °C avec un maximum à 350 °C.

### Traitements des fibres naturelles

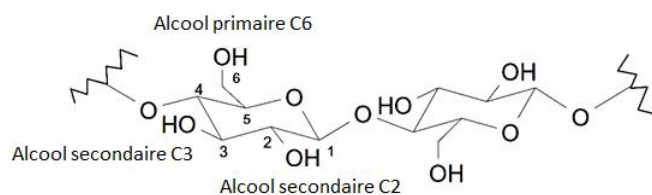
Pour les intégrer dans les composites, il est recommandé de traiter les fibres naturelles afin de modifier les propriétés physico-chimiques de la fibre et d'améliorer l'interface fibre/matrice. En effet, les composites à renfort biosourcé ont un problème récurrent de compatibilité entre les fibres hydrophiles et les matrices polymériques hydrophobes. Les paragraphes suivants ne détailleront que quelques traitements de fibres.

- **Traitements physiques et thermiques** : Les procédés physiques peuvent être utilisés sur la surface du renfort ou de la matrice pour nettoyer et purifier la surface ou bien oxyder et activer les sites de surface. Ces méthodes entraînent un changement physique et chimique des propriétés structurales du composé. Concernant les traitements thermiques, il viennent principalement agir sur les proportions et propriétés des différents constituants des fibres naturelles afin d'améliorer leur stabilité dimensionnelle et leur durabilité (BALEY, 2013). Ces dernières sont chauffées sous atmosphère inerte à des températures allant de 180 °C à 260 °C. A ces températures, on observe une dégradation significative des hémicelluloses, qui sont majoritairement responsables du caractère hydrophile des fibres.

- **Traitements chimiques** : La modification de la surface par des méthodes chimiques a pour objectif de rendre compatibles la fibre et la matrice. Parmi ces méthodes, on retrouve principalement les réactions de couplage chimique par copolymérisation et/ou greffage, le traitement enzymatique et les réactions d'oxydation. Etant donné le nombre important de traitements possibles, seuls les plus récurrents seront présentés.

Le plus simple est le traitement alcalin, plutôt considéré comme un prétraitement ayant pour but de débarrasser la fibre de la lignine, la pectine et les cires recouvrant la surface externe (KALIA et al., 2009). Il est réalisé dans une solution d'hydroxyde de sodium  $NaOH$ . Les propriétés obtenues sont une réduction du caractère hydrophile, une augmentation de la rugosité et du nombre de sites réactifs en surface amenant à une meilleure interface fibre/matrice. A noter qu'une perte des propriétés mécaniques de la fibres est observée avec la disparition de la lignine puisque cette dernière contribue en grande partie à la résistance mécanique des parois cellulaires.

Diverses réactions d'oxydation peuvent être appliquées aux fibres naturelles et permettent une modification de la surface de la cellulose dans laquelle des groupements fonctionnels de types aldéhydes, cétones et acides carboxyliques peuvent être introduits (LE ROUX, J., 2003). Pour cela, la réaction d'oxydation s'initie par une attaque des hydroxyles en position C2, C3 ou en position C6 (Figure 1.15). Le mécanisme d'oxydation varie ensuite selon les oxydants employés et les conditions opératoires. L'oxydation, via le radical (2, 2, 6, 6 – *TétraMéthylPipéridin* – 1 – *yl*)*Oxyl* (TEMPO), reste la plus employée puisqu'elle permet un traitement plus doux des fibres. Le TEMPO a l'avantage de pouvoir transformer sélectivement un alcool primaire en présence d'un alcool secondaire. Il est donc possible d'obtenir de l'aldéhyde sans sur-oxydation en acide carboxylique ou bien d'obtenir directement l'acide à partir des alcools primaires (grâce à un oxydant auxiliaire).



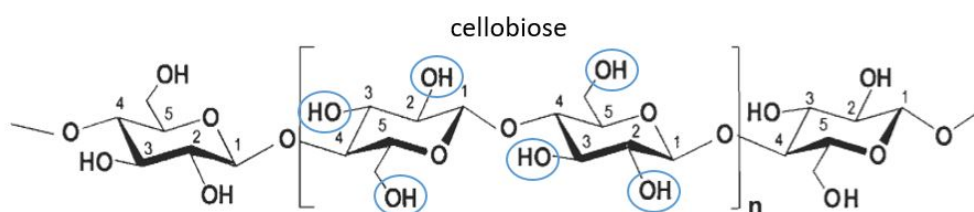
**Figure 1.15** – Alcools présents sur l'unité de répétition de la cellulose

Enfin, la modification de la surface des fibres peut être réalisée par couplage chimique/greffage. Les groupements chimiques de l'agent de couplage vont permettre d'interagir à la fois avec la fibre et avec la matrice. Cela aura comme conséquence une augmentation du degré de réticulation dans la région interfaciale et une liaison fibre/matrice quasi parfaite (RAGOUBI, M., 2010). En fonction du système fibre/matrice, de nombreux agents de couplage peuvent être employés, comme les isocyanates, les silanes et les copolymères-anhydrides modifiés, tels que l'anhydride maléique et l'anhydride acétique. Cependant, l'usage d'agent chimique non renouvelables tend à discréditer l'emploi de fibres naturelles biosourcées. Il est donc préférable de s'orienter vers des agents de couplages issus de la biomasse pour limiter l'impact écologique de ces traitements (MEGIATTO et al., 2008).

### 1.3.2 Les nanomatériaux dérivés de cellulose

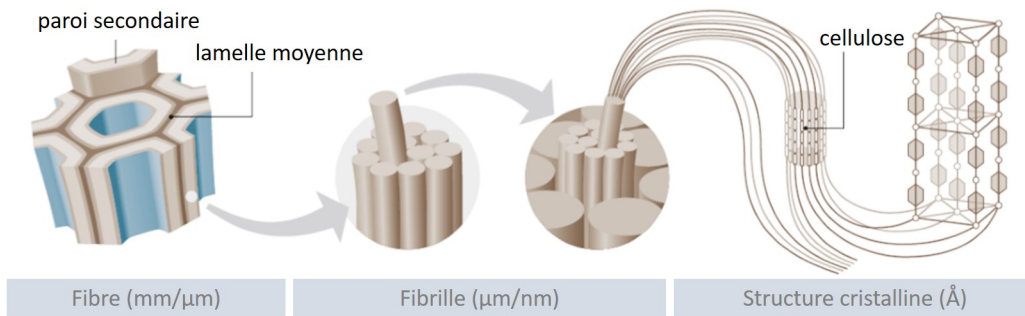
#### Structure et propriétés physico-chimiques de la cellulose

La cellulose est le principal constituant des fibres végétales. Il s'agit d'un homopolymère formé de longues chaînes linéaires de glucose liées les unes aux autres par une liaison glycosidique  $\beta(1 \rightarrow 4)$  (DO THI, V. V., 2006). La cellulose étant construite à partir d'un monomère qui est un sucre, elle fait donc partie des polymères polysaccharides. Les différentes macromolécules de cellulose sont ensuite reliées entre elles via des liaisons hydrogène, grâce aux groupes O-H libres sur les positions 2,3 et 6 (Figure 1.16). Ces groupements hydroxyles sont aussi à l'origine du caractère très hydrophile des fibres naturelles. L'association de plusieurs macromolécules de cellulose forme des microfibrilles, qui viennent elles-mêmes s'associer en couche pour former les parois des fibres végétales (Figure 1.17).



**Figure 1.16** – Structure chimique partielle de la cellulose (PÉREZ, S., 2000)

La chaîne de cellulose possède une polarité propre. En effet, les deux extrémités de la molécule sont différentes chimiquement, elle contient une extrémité non réductrice en C4 et une extrémité réductrice en C1. Deux types d'arrangement sont alors envisageables. Soit les extrémités réductrices sont placées du même côté (arrangement à chaînes parallèles), soit elles sont alternées (arrangement à chaînes antiparallèles) (PÉREZ, S., 2000). Tous les groupements hydroxyles libres de la cellulose sont susceptibles d'être impliqués dans la formation de nombreuses liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Ces liaisons donnent naissance à des édifices cristallins ordonnés.



**Figure 1.17** – Arrangement d’une paroi cellulaire végétale macro à nano (THOMAS et al., 2011)

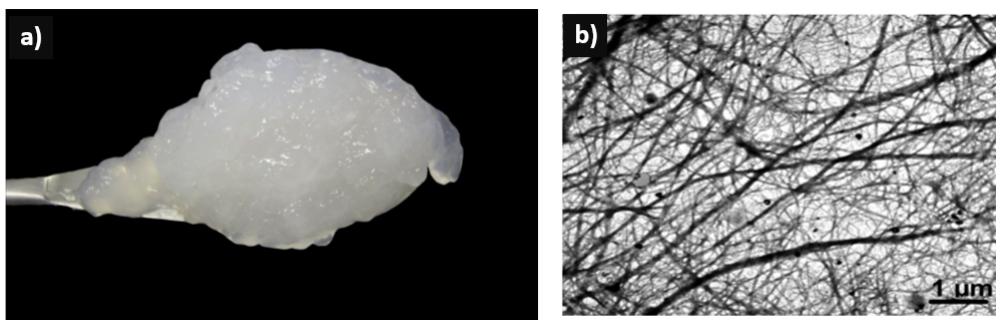
### La nanocellulose

La nanocellulose est une nanostructure de cellulose pouvant se trouver sous 3 formes selon sa méthode de fabrication et son origine (KLEMM et al., 2011) :

- Les nanofibres de cellulose, aussi appelées microfibrilles de cellulose (MFC) ;
- Les nanocristaux de cellulose (NCC) produits par voie chimique ;
- La nanocellulose bactérienne (BNC), synthétisée par des bactéries (non discuté ici).

• **Microfibrille de cellulose** : L’obtention des MFCs se fait par traitement mécanique de fibres cellulosiques dans le but de casser les liaisons hydrogène et de libérer les microfibrilles (GUIMARÃES et al., 2015). Les fibres sont préalablement soumises à un traitement alcalin à 80 °C, puis à un blanchiment dans une solution tampon de  $NaClO_2$  afin de retirer la lignine et les hémicelluloses. Les fibres blanchies peuvent alors subir différents procédés mécaniques, les plus courants sont les suivants : le raffinage suivi d’une homogénéisation à haute pression, le cryocrushing et le broyage. Après le traitement mécanique, la MFC est obtenue sous la forme d’une suspension dans un liquide. Les suspensions aqueuses ont une viscosité élevée et présentent un comportement semblable à celui d’un gel comme visible en Figure 1.18.

La morphologie des MFCs consiste en des fibrilles individuelles et agrégées formées à partir de domaines de cellulose amorphe et cristalline alternés (Figure 1.18). Leur diamètre est généralement compris entre 5 nm et 60 nm pour une longueur de quelques micromètres (KLEMM et al., 2011). Les dimensions des MFCs peuvent fortement varier en fonction de la source de cellulose, du traitement mécanique et du prétraitement effectué ou non.



**Figure 1.18** – (a) Suspension aqueuse de MFC à 2 % en poids d’eucalyptus prétraité par voie enzymatique (b) Microscopie Electronique en Transmission de MFC issue de fibre opuntia ficus-indica (80 kV) (DUFRESNE, 2013)



• **Nanocristaux de cellulose** : Les nanocristaux de cellulose sont obtenus par hydrolyse chimique des fibres cellulosiques (CÉSAR et al., 2015). Ce traitement a pour but de dissoudre les zones amorphes de la fibre pour ne garder que la partie cristalline (DUFRESNE, 2015). Les fibres végétales de base sont d'abord soumises à un traitement alcalin et à un blanchiment pour ne garder que la cellulose. Ces fibres vont alors subir un traitement d'hydrolyse acide, ce qui va libérer les nanocristaux (Figure 1.19). L'hydrolyse est suivie d'un procédé mécanique, typiquement de la sonification, afin de disperser les NCCs sous forme de suspension colloïdale aqueuse stable et uniforme.

Les NCCs ont une morphologie en bâtonnet de 5 nm à 70 nm de large pour des longueurs comprises entre 100 nm et 250 nm (Figure 1.20) (KLEMM et al., 2011). Leurs propriétés mécaniques sont très bonnes avec un module d'élasticité théorique de 138 GPa et possèdent un très bon ratio surface/volume. Ils sont donc considérés comme des candidats de renforcement plus efficaces que les fibres végétales.

Que soit pour l'emploi des MFCs ou des NCCs, il est recommandé d'utiliser un dispersant pour éviter les agglomérats de nanocellulose et assurer une bonne répartition du renfort (BONDESON et al., s. d.).

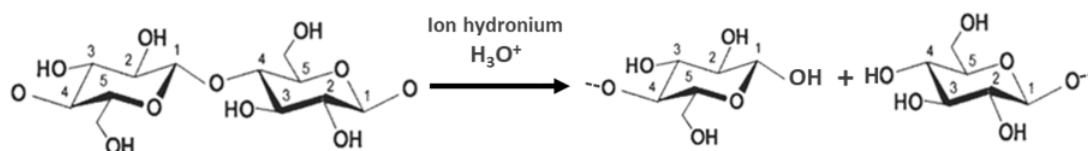


Figure 1.19 – Équation chimique de la réaction d'hydrolyse de la cellobiose

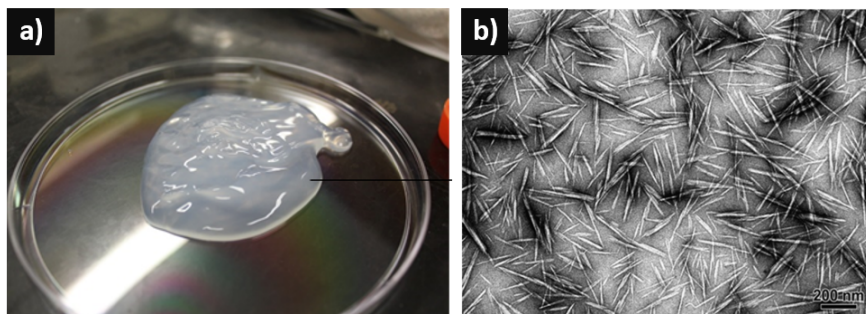


Figure 1.20 – (a) Suspension aqueuse de NCC 2 % (b) Microscopie Electronique en Transmission de NCC en suspension issue de ramie (80 kV) (HABIBI et al., 2008)

### 1.3.3 Traitement de la nanocellulose

Les groupes hydroxyles présents dans la cellulose et les unités introduites durant l'hydrolyse acide contribuent au caractère hydrophile de ces nanorenforts. Il est conseillé de traiter la cellulose pour la rendre compatible avec les matrices polymère. De plus, il est souvent nécessaire de mettre ces nanorenforts en suspension pour pouvoir les utiliser. Des dispersions stables de nanocellulose dans un solvant apolaire ou de faible polarité ne peuvent être obtenues qu'en modifiant chimiquement la surface (DUFRESNE, 2013). Les traitements chimiques de la surface de la nanocellulose impliquent les groupes hydroxyles, présents en grande quantité de par la dimension nanométrique de ce matériau. Les traitements de surface les plus courants ont été répertoriés en Figure 1.21.

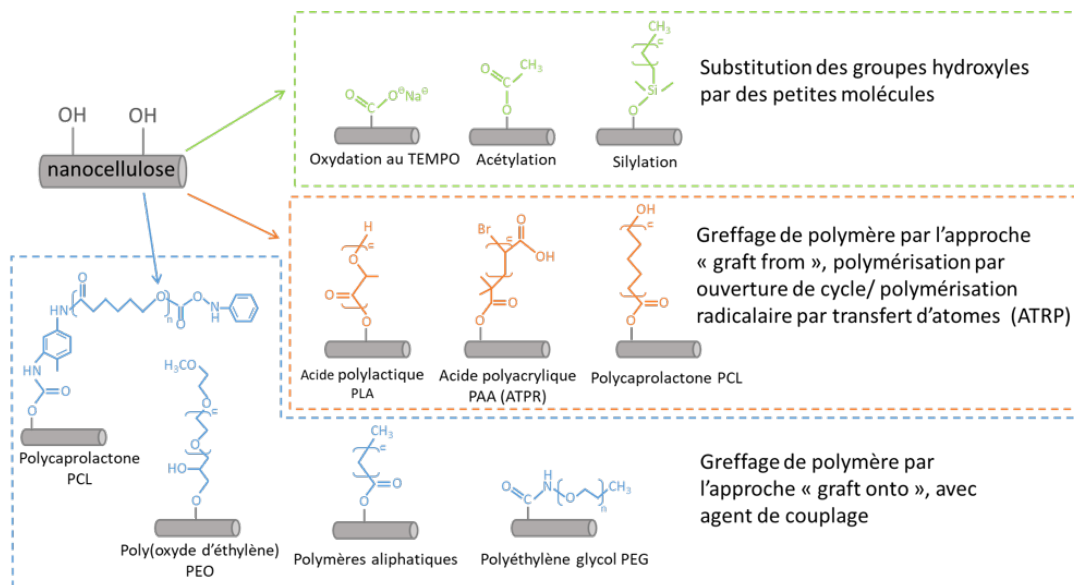


Figure 1.21 – Exemples de modifications de surface de la nanocellulose

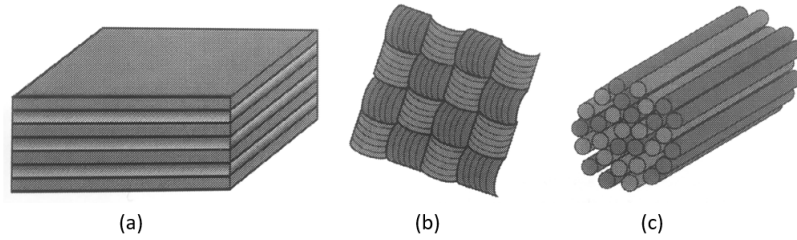
## 1.4 Les composites hybrides

Le terme de « composite hybride » est généralement utilisé pour décrire une matrice contenant au moins deux types de renforcement ou de matrice (JAWAID et al., 2011). Les composites hybrides discutés lors de cette thèse consistent en deux types de renforts dans une matrice commune. La disposition des renforts peut se faire de différentes façons :

- Les deux types de renforts sont mélangés de manière régulière ou aléatoire ;
- Les hybrides sandwichs, avec une alternance des renforts sous forme de plaque, on parle alors de *stacking* (Figure 1.22(a)) ;
- Les fibres co-mêlées, sous forme de tissus ou unidirectionnelles (Figure 1.22(b) et 1.22(c)) ;
- Le grafting de nanomatériaux sur la surface d'une fibre, par exemple des nanotubes de carbone (BOROUJENI et al., 2014), ou de la nanocellulose (URIBE et al., 2017a).

La configuration en sandwich reste la plus simple et la moins chère pour produire des composites hybrides. Dans le cas des deux types de fibres co-mêlées, le sous-produit fibreux devient hétérogène, généralement en termes de propriétés mécaniques. Les deux fibres sont alors identifiées comme une fibre haute élongation et une fibre basse élongation. La rupture finale de cet ensemble est amorcée par la fibre basse élongation.

La recherche sur les composites à fibres hybrides a commencé il y a déjà plusieurs décennies. En effet, au départ, le prix trop élevé de la fibre de carbone a incité le développement de l'hybridation afin de réduire le coût du composite tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques. L'intérêt de l'hybridation de deux types de renforts est donc de maintenir les avantages des deux fibres tout en réduisant, voire supprimant les faiblesses : c'est ce qu'on appelle l'**effet hybride**. La structure hybride offre une combinaison de propriétés, notamment mécaniques, plus attractives (rigidité ET ténacité) qu'un composite classique. De plus, si le matériau hybride est sollicité unidirectionnellement, les fibres les plus fragiles vont céder en premier, ce qui peut être utilisé comme signal limite avant la rupture complète. L'hybridation permet également de proposer des gammes intermédiaires en termes de coût, performances, poids ou bien d'impact écologique.



**Figure 1.22** – Principales configurations des composites hybrides (a) intercouche, (b) intracouche ou (c) fibre par fibre

### 1.4.1 L'effet hybride

Quand on parle de composite hybride à plusieurs fibres, on définit le système comme une fibre basse élongation ou low-elongation (LE) avec une fibre haute élongation ou high-elongation (HE). Généralement, c'est la fibre HE qui est ajoutée au composite à fibres LE pour augmenter les performances mécaniques de ces dernières. Le terme "d'effet hybride" est utilisé pour décrire le phénomène de synergie apparente d'amélioration des propriétés d'un composite contenant deux ou plusieurs types de fibres. Cet effet a été reporté en premier par HAYASHI (HAYASHI, 1972) dans un composite hybride carbone (LE)/verre (HE). On a observé que la déformation à la rupture des fibres de carbone (LE) était plus élevée dans le composite hybride que dans le composite composé uniquement de fibres de carbone (Figure 1.23(a)).

L'effet hybride est défini de plusieurs façons dans la littérature et reste encore à étudier. La définition la plus simple est d'envisager le composite hybride comme la somme des composants individuels dans lesquels il existe un équilibre plus favorable entre les avantages et les inconvénients inhérents. Les propriétés d'un système hybride à deux composants peuvent être prédites par la loi des mélanges représentées par le système d'équations (1.1) (JACOB JOHN, MAYA et al., 2014).

$$P_H = P_1V_1 + P_2V_2 \quad \text{et} \quad V_1 + V_2 = 1 \quad (1.1)$$

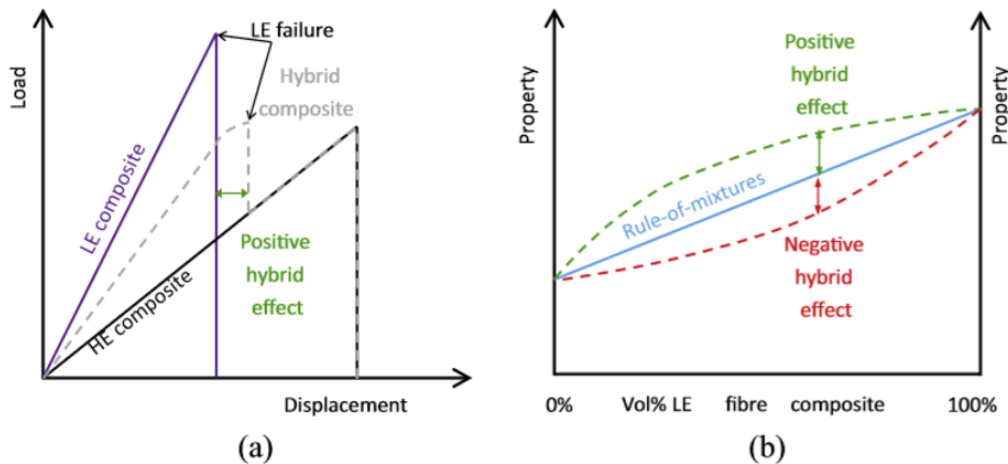
Avec :  $P_H$  la propriété à étudier,  $P_1$  et  $P_2$  cette propriété respectivement associée au premier composant et au second composant,  $V_1$  et  $V_2$  les fractions volumiques dans le système hybride du premier et second composant.

L'effet hybride, pouvant être positif ou négatif, est alors défini comme l'écart de la courbe expérimentale par rapport à la règle du mélange (Figure 1.23(b)). Cependant, résumer ce phénomène par la simple loi des mélanges n'est pas exacte (SWOLFS et al., 2014). Cette loi n'est pas forcément linéaire pour toutes les propriétés, voire ne fonctionne pas pour certaines propriétés mécaniques (flexion). Une approche plus poussée serait nécessaire pour comprendre la totalité de l'effet hybride généré lors de l'introduction de deux types de renforts.

#### Hypothèses sur l'origine de l'effet hybride

SWOLFS et al. a répertorié trois hypothèses pouvant expliquer l'effet hybride : (1) les contraintes résiduelles, (2) un changement dans le mécanisme de rupture finale, (3) des concentrations de contraintes dynamiques. Ces hypothèses ont été majoritairement étudiées dans le cas de composites hybrides unidirectionnels.

- **Contraintes résiduelles** : L'effet hybride serait en partie attribué aux contraintes résiduelles créées par les différences de contraction thermique des deux fibres. En prenant l'exemple d'un composite hybride à fibres carbone/verre et matrice époxy, lors de l'étape de mise en œuvre, la résine va être chauffée puis refroidie. Une expansion puis un rétrécissement



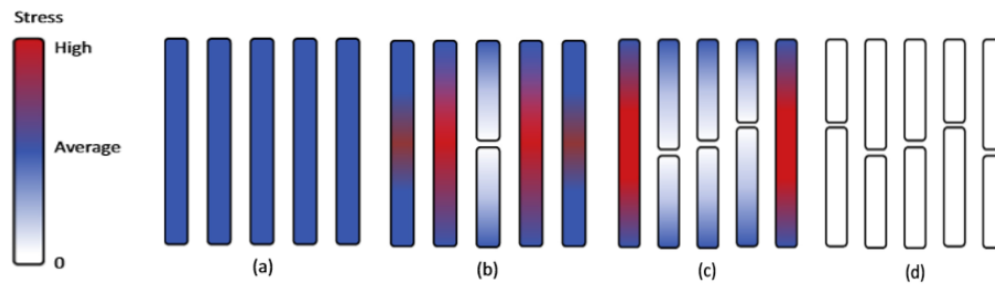
**Figure 1.23** – Définition de l'effet hybride (a) pour un composite hybride à fibres LE/HE à ratio 50/50, amélioration de la déformation apparente à rupture des fibres LE. (b) déviation de la loi des mélanges. (SWOLFS et al., 2014)

de la fibre de verre va avoir lieu tandis que la fibre de carbone va rester stable. Ceci s'explique par le coefficient d'expansion thermique qui est différent pour les deux fibres (de plus grande amplitude pour le verre). L'équilibre des forces va amener à des contraintes résiduelles de traction au niveau des fibres de verre et de compression au niveau des fibres de carbone (MANDERS et al., 1981). Ces dernières vont contre les forces appliquées lors de l'essai de traction ce qui va augmenter la déformation à la rupture des fibres de carbone et inversement diminuer celle des fibres de verre.

- **Changement du mécanisme de rupture finale** : Tout d'abord, il faut définir les mécanismes de rupture dans le cas des composites non-hybrides unidirectionnels. Ce processus suit une loi statistique de type Weibull et se déroule généralement en plusieurs étapes (THOMAS, C., 2011). L'exemple est décrit sur une mèche constituée de plusieurs fibres unitaires. Premièrement, l'application d'une force de traction va entraîner la rupture d'une première fibre. Cette dernière va engendrer une concentration de contraintes sur les fibres avoisinantes (Figure 1.24(b)). Supposons l'interface fibre-matrice parfaite, la redistribution de ces contraintes va augmenter la probabilité de rupture et créer au fur et à mesure un cluster de fibres cassées (Figure 1.24(c)). Si le cluster grandit et atteint une taille critique, il finit par se développer de façon instable amenant ainsi la rupture finale du composite (Figure 1.24(d)).

Ce mécanisme de rupture est différent dans le cas des composites hybrides. En effet, la redistribution des contraintes est modifiée si la fibre LE et la fibre HE ont une rigidité et un diamètre différents. Dans une même zone, la rupture de la fibre LE peut être compensée par la fibre HE. Les fragments résiduels de fibres LE auront alors une déformation à rupture plus élevée que ceux non cassés. Ceci interfère avec la coalescence des clusters et leurs tailles critiques. De plus, si on compare un composite LE/HE à un composite seul pour un même volume, comme le volume de fibre LE est inférieur dans le composite hybride, sa probabilité de rupture l'est aussi.

- **Concentration de contraintes dynamiques** : Quand une fibre se casse, la charge appliquée est localement relaxée puis elle revient à son état initial. Une vague de contrainte se déplaçant le long de chaque fibre est créé, causant temporairement une augmentation de la concentration de contraintes. Le facteur de concentration de contraintes dynamiques est différent selon les fibres, il est par exemple 20 % plus élevé dans les composites à fibres de verre que dans ceux à fibres de carbone (SWOLFS et al., 2014). Pour les composites hybrides,



**Figure 1.24** – Représentation schématique du développement de la rupture dans un composite unidirectionnel non hybride (SWOLFS et al., 2014)

composés d’une rangée de fibre LE et HE, un modèle théorique a montré que lorsque la fibre LE se casse, deux ondes de contraintes indépendantes se propagent respectivement dans la rangée LE et dans la rangée HE. Les deux vagues étant déphasées, les concentrations de contraintes sont inférieures dans les composites LE/HE que dans les composites LE uniquement.

Ces 3 hypothèses ont été investiguées par de nombreux chercheurs et il en résulte que l’effet hybride ne découle pas d’une seule hypothèse mais bien des trois. Toutefois, il serait attribué en majorité au changement de mécanisme de rupture (SWOLFS et al., 2016). Malgré le développement de plusieurs modèles statistiques, prédire le développement de la rupture dans les composites hybrides reste une tâche complexe dépendante de nombreux paramètres.

### Facteurs influençant l’effet hybride

Les propriétés des composites hybrides dépendent en grande partie de ses composants individuels. De nombreux paramètres affectant l’effet hybride ont été identifiés dans la littérature. Toujours concernant l’amélioration de l’élongation à rupture, SWOLFS et al. ont répertorié ces différents facteurs. Il a été établi que l’effet hybride dépend :

- De la proportion de chaque fibre ;
- Des propriétés élastiques des fibres ;
- Du ratio de la déformation à la rupture moyenne des deux fibres ;
- De la distribution des deux fibres au sein du composite ;
- Des propriétés de la matrice ;
- De la qualité de l’interface fibre-matrice.

La quantité de fibres est un paramètre crucial pour l’effet hybride. Ce dernier sera meilleur si le volume de fibre LE sur le volume de toutes les fibres est plus faible. On remarque aussi que si la déformation à la rupture de la fibre HE est proche de celle de la fibre LE, alors quelques fibres HE vont casser avant la rupture complète de toutes les fibres LE. Cela aura pour conséquence de réduire l’effet hybride. D’après d’autres travaux de SWOLFS et al., plus la rigidité des fibres HE est élevée, plus cela va réduire les concentrations de contraintes au niveau des fibres LE. Ces différents paramètres ne peuvent pas toujours être modifiés indépendamment les uns des autres. A noter également que l’effet de facteurs, comme la rigidité de la matrice ou le décollement de la fibre et de la matrice ne sont pas encore connus.

### 1.4.2 Cas d’un renfort hybride : fibre de carbone/fibre naturelle

#### Avantages et inconvénients des composites à fibres naturelles

L’approche hybride d’un mélange de fibres de carbone avec une fibre naturelle a plusieurs effets. Afin de bien comprendre les potentielles retombées de cette hybridation, il est important de bien identifier les avantages et inconvénients des composites à fibres naturelles. Ces

composites présentent de bonnes propriétés mécaniques mais restent relativement éloignées des performances obtenues pour les composites à fibres de carbone et d'aramide. Grâce aux traitements appliqués sur la fibre végétale, ils peuvent atteindre des propriétés similaires aux composites à fibres de verre, ce qui les destinent aux mêmes applications (bâtiment, pièces non structurales automobile (SCHMIEDEL et al., 2014)). Leurs principaux avantages sont une densité très faible et un ratio coût de production/rendement très intéressant. En effet, certaines plantes peuvent être récoltées plusieurs fois par an. En comparaison, le coût d'obtention de fibres naturelles est bien plus inférieur à celui des fibres de verre et de carbone (Tableau 1.2). D'un point de vue écologique, l'utilisation des fibres d'origine naturelle a 3 principaux intérêts (BALEY, 2013) :

- Réduire la masse du composite et donc alléger les structures ;
- Contribuer à la réduction d'émissions de  $CO_2$  dans l'utilisation du produit ou sa fabrication ;
- Remplacer les produits d'origine pétrochimique.

**Table 1.2** – Comparaison fibres naturelles et fibres synthétiques, (\*)comprenant la culture du lin (SHAH, 2013)

Fibre	Densité	Contrainte à la rupture ( $MPa$ )	Rigidité spécifique ( $GPa$ )	Energie nécessaire à la production ( $MJ.kg^{-1}$ )	Prix indicatif au $m^2$ (€)
Naturelle	1,3-1,5	400-1500	30-80	4-15*	0,5-1,7
Verre	2,5-2,7	2000-3700	70-85	30-55	1,5-22
Carbone	1,7-2,2	1300-6300	150-500	>130	12-50

### Intérêt de l'hybridation fibre de carbone/fibre naturelle

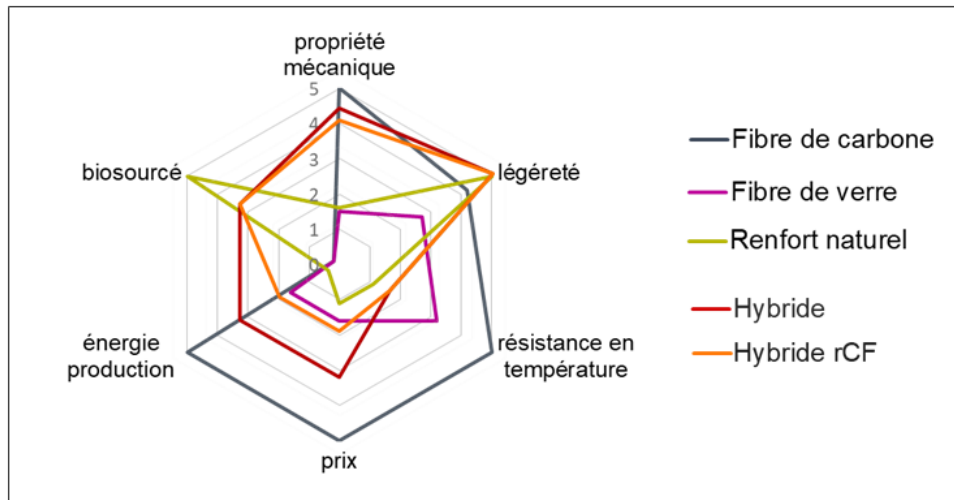
L'intérêt de l'hybridation des renforts peut se voir sous deux angles en fonction du composite de départ. D'un point de vue du composite carbone, le remplacement d'une partie du renfort aurait pour conséquence directe sur le composite final :

- Une réduction du coût ;
- Une amélioration de la tenue aux chocs (point faible de la fibre de carbone) ;
- Une réduction de l'impact environnemental ;
- Une réduction du poids.

De la perspective du composite à fibre naturelle, l'effet direct de l'hybridation avec la fibre de carbone sera une amélioration des propriétés mécaniques mais aussi une hausse de coût. Tout dépend donc du ratio des deux fibres et de l'application visée.

La Figure 1.25 représente le potentiel des composites hybrides fibres de carbone/fibres naturelles et fibres de carbone recyclées (rCF)/fibres naturelles. Dans notre cas, les paramètres choisis sont liés à l'impact écologique du matériau et à ses performances mécaniques. Le secteur visé est principalement l'automobile ou le loisir, représentant des applications à moyenne contrainte où le poids de la pièce est un élément crucial. En prenant la fibre de carbone comme référence et grâce aux données du Tableau 1.2, un composite hybride à ratio 50/50 pourrait atteindre des performances bien supérieures aux fibres de verre (utilisées actuellement dans ces applications). De plus, le choix d'une fibre recyclée permettrait de réduire de façon importante l'impact carbone et le prix. Néanmoins, ces estimations ne sont possibles que si l'effet hybride est maîtrisé. A noter que l'utilisation d'un nanorenfort comme de la nanocellulose à la place de la fibre naturelle, augmenterait considérablement les propriétés mécaniques des fibres de carbone vierge, sans impact sur le poids ni l'aspect écologique. Par contre, un hybride CF/nanocellulose aurait un prix plus élevé et une résistance thermique plus faible. De nouveau, tout dépend donc de l'application visée.

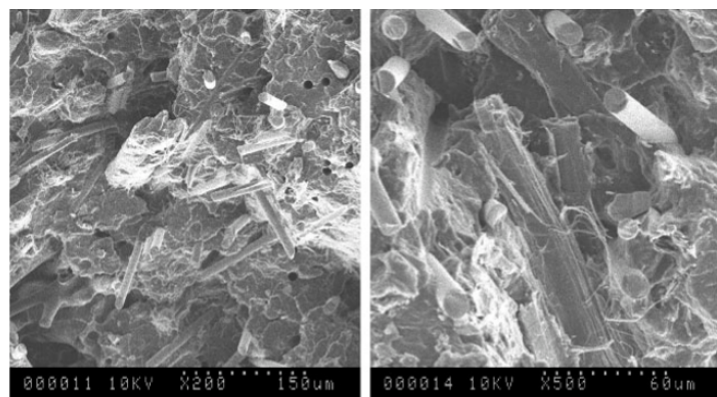




**Figure 1.25** – Propriétés de différents renforts, potentiel des composites hybrides et hybrides à fibres de carbone recyclées (rCF)

### Enjeux du développement de composites hybrides

Même s'il s'agit d'une stratégie très prometteuse, l'hybridation fibre de carbone/fibre naturelle reste compliquée car sa bonne réalisation dépend de plusieurs facteurs. Premièrement, comme discuté précédemment, les fibres vierges, synthétiques ou naturelles, sont rarement compatibles avec la matrice. Il faut donc prévoir un traitement de surface adéquat. Deuxièmement, il faut trouver les paramètres optimums afin d'obtenir un effet hybride positif, une étude théorique approfondie est essentielle. Et enfin, le procédé de mise en œuvre peut entraîner une détérioration des renforts. Il est également possible que survienne lors de cette étape un phénomène de pull-out, c'est-à-dire que certaines fibres vont se détacher de la matrice laissant apparaître des trous qui auront comme conséquence une rupture plus rapide du matériau final. Ce phénomène est visible en Figure 1.26 pour le cas de composites hybrides verre/chanvre fabriqués par injection (PANTHAPULAKKAL et al., 2007). Ceci est principalement dû au fait que les fibres de verre sont plus courtes et inférieures à la longueur critique de celles du chanvre.



**Figure 1.26** – Image MEB des surfaces de rupture de composites verre/chanvre, à gauche est visible le phénomène de pull-out (trous noirs) (10 kV  $\times$  200,  $\times$  500) (PANTHAPULAKKAL et al., 2007)

### 1.4.3 Exemple d'hybride fibres de carbone et renforts naturels

Si, depuis plusieurs années, un grand nombre de publications sur l'hybridation apparaissent notamment dans le domaine des fibres naturelles à cause d'enjeux environnementaux, on trouve peu de recherches sur des composites hybrides fibres de carbone/ fibres naturelles pour principalement trois raisons :

1. Une trop grande différence de propriétés mécaniques entre ces fibres (il est plus courant de voir des composites hybrides aramide/carbone, carbone/verre ou verre/naturelle) ;
2. Un prix trop élevé de la fibre de carbone par rapport à la fibre naturelle ;
3. Les propriétés limitantes de la fibre naturelle (hydrophile, faible stabilité thermique).

Dans le Tableau 1.3 sont répertoriés quelques exemples récents de composites hybrides naturel/carbone à fibres longues et courtes. Le résultat le plus récurrent de ces études est une augmentation globale des propriétés mécaniques en traction du composite hybride par rapport au composite à fibres naturelles. Les procédés d'extrusion et d'injection semblent limiter les performances que peuvent apporter les renforts, du fait de la nécessité d'employer des fibres courtes à un faible taux de renforcement (< 20 % massique). A noter, que la majorité de ces études sont réalisées avec une matrice thermodurcissable difficilement recyclable. Une attention toute particulière devra être portée sur le choix de la matrice permettant de réduire l'impact environnemental du composite, tout en prenant en compte sa recyclabilité. Concernant la tenue aux chocs, le point faible des fibres de carbone, RAMANA et al. a pu observer une augmentation de cette propriété grâce à l'apport des fibres de jute dans le composite hybride.

**Table 1.3** – Exemples d'études sur des hybrides fibres naturelles/fibres de carbone (\*)contrainte à la rupture en traction des composites CN 100% fibres naturelles, CH hybride, CC 100% fibres de carbone

Fibres (format)	Matrice	Mise en oeuvre	Performance mécanique*	Référence
Jute/carbone (longues, tissées)	Époxy	Moulage	CN = 13 MPa CH = 213 MPa CC = 370 MPa	(RAMANA et al., 2017)
Jute/carbone (longues, tissées)	Époxy	RTM	CN = 73 MPa CH = 98 MPa CC = 535 MPa	(ASHWORTH et al., 2016)
Sisal/rCF (courtes)	Polypropylène	Extrusion	CN = 20 MPa CH = 17 MPa CC = 23 MPa	(ASLAN et al., 2018)
Sisal/carbone (courtes)	Polyester insaturé	Moulage	CN = 78 MPa CH = 94 MPa CC = 122 MPa	(NOORUNNISA KHANAM et al., 2010)
Lin/carbone (longues, tissées)	Époxy	Infusion	CN = 95 MPa CH = 238 MPa CC = 763 MPa	(KUREEMUN et al., 2018)
Bois/carbone (courtes)	Polypropylène	Injection	CN = 28 MPa CH = 41 MPa CC = 54 MPa	(G. GUO et al., 2018)



---

A l'échelle microscopique, l'hybridation la plus prometteuse est celle développée par URIBE et al. par le renforcement de la fibre de carbone désensimée grâce à un revêtement de nanocellulose. Une augmentation générale des propriétés mécaniques a été observée avec notamment + 26 % sur la valeur de la résistance en flexion du composite (URIBE et al., 2017a). Cette voie d'hybridation semble être la plus intéressante vis-à-vis de la fibre de carbone seule. Elle pourrait permettre de compenser la petite perte de propriétés mécaniques lors du recyclage ainsi que faire acte d'ensimage.

## 1.5 Recyclage des composites à fibres de carbone

### 1.5.1 Contexte

#### Etat actuel du gisement de déchets composites

Le marché des composites à matrice organique est en pleine croissance. Par conséquent, le gisement des déchets de ces matériaux devrait également augmenter dans les années à venir. Le volume de déchets composites exact produit par la France est pour le moment difficile à quantifier. Cependant, plusieurs enquêtes ont estimé les quantités suivantes, toutes fibres confondues : de 7 000 à 15 000 tonnes/an de rebuts de production et de 3 000 à 7 000 tonnes/an de produits en fin de vie (COMITÉ RECYCLAGE COMPOSITES FRANCE, 2017). A noter qu'un pic de déchets est attendu à partir de 2020 à cause du démantèlement de nombreux bateaux de plaisance et concernant les CFRPs, de la première génération d'avions Airbus qui arrivera en fin de vie ainsi que le remplacement de pales des premières éoliennes. Les matériaux composites n'ont, à ce jour, pas ou peu de solutions de valorisation. Ceci est d'autant plus dommage, pour les CFRPs, que la fibre de carbone est un matériau à haute valeur ajoutée et que sa fabrication consomme beaucoup d'énergie et donc possède un fort impact environnemental. Ce dernier pourrait être minimisé par le recyclage et la revalorisation de la fibre, tout comme son prix (KRAWCZAK, 2011). Le management des déchets composites devient donc un enjeu économique et environnemental. Il paraît donc indispensable de développer de nouvelles solutions de recyclage, notamment basées sur l'économie circulaire.

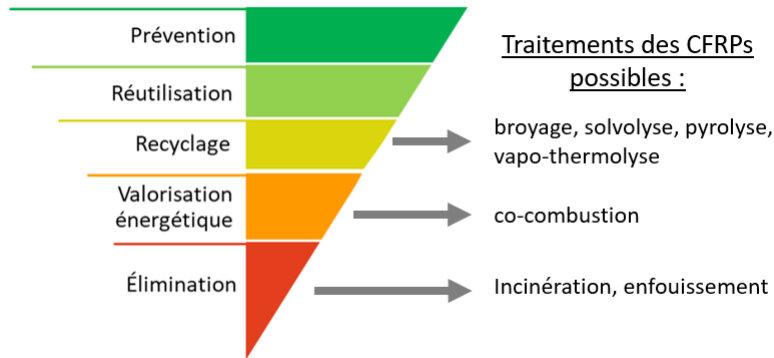
#### Management des déchets composites

Le management des déchets composites est de plus en plus règlementé. On peut citer par exemple la directive européenne 2008/98/CE qui établit un cadre juridique concernant le traitement des déchets. Elle propose une hiérarchie de gestion par ordre de préférence décroissant. La transposition de cette norme appliquée aux composites est présentée en Figure 1.27. La priorité est de prévenir les déchets en agissant sur la conception, la fabrication et la distribution. C'est le cas par exemple des matériaux biosourcés. La gestion des déchets est classée de la façon suivante : la **réutilisation** où le matériau est réutilisé dans son état, le **recyclage** où le matériau va être transformé pour pouvoir réutiliser ses composants et la **valorisation** notamment énergétique. Vient en dernier l'**élimination** du matériau avec incinération sans valorisation énergétique ou par enfouissement.

D'autres restrictions viennent s'ajouter à cette dernière. C'est le cas par exemple de la directive européenne sur les véhicules hors d'usage (GOODSHIP, 2010). Cette directive précise les règles de démantèlement et impose qu'à partir de 2015, 85 % de la masse totale du véhicule traité doit être réutilisée ou recyclée.

Actuellement la valorisation de matière issue des déchets composites est encore peu développée. Les composites sont le plus fréquemment incinérés ou mis en décharge. De par la grande durabilité de ces matériaux, ces solutions ne sont pas envisageables et vont dans les années à venir se heurter à des restrictions réglementaires sévères. Néanmoins, les techniques de

recyclage visant à récupérer le renfort carboné deviennent de plus en plus abouties. Il est possible de distinguer trois voies de recyclage : mécanique, thermique et chimique (OLIVEUX et al., 2015).

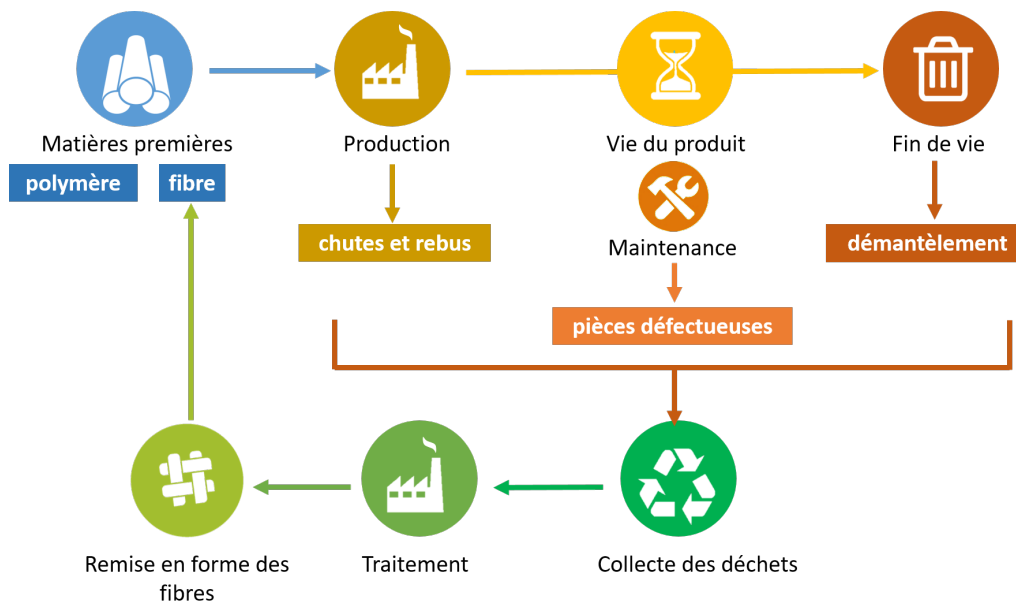


**Figure 1.27** – Hiérarchie de la gestion des déchets selon l'article L.541 du code de l'environnement, application aux composites

### Problématiques

Le cycle de vie d'un composite peut être résumé par la Figure 1.28. Deux types principaux de déchets sont créés lors de ce processus :

- Les déchets de production : il s'agit de déchets localisés, « propres » et facilement identifiables ;
- Les déchets de maintenance et produits en fin de vie : très difficiles à trier et collecter du fait d'un manque d'information matières (disparition ou absence de marquage). Le composite peut également être détérioré, voire cassé. De plus, le temps entre la production et fin de vie est parfois très long. Tous ces paramètres amènent à un ensemble de déchets très hétérogène.



**Figure 1.28** – Cycle de vie d'un composite

Les verrous au recyclage des composites sont d'abord techniques. Ce sont des matériaux complexes et il faut pouvoir dégrader la matrice tout en préservant les propriétés structurales de la fibre de carbone. En outre, les ajouts de charges minérales ou métalliques au sein de la matrice, de plus en plus récurrents dans les applications de hautes technologies, viennent considérablement complexifier la gestion des déchets composites. Bien souvent insensibles aux différents procédés de recyclage, ces charges peuvent venir "polluer" la surface des fibres récupérées, limitant par conséquent leur réemploi. L'autre verrou est économique. En effet, en comparaison avec les plastiques et les métaux, le volume à traiter est encore faible ce qui limite l'intérêt des industriels pour le recyclage de composites (COMITÉ RECYCLAGE COMPOSITES FRANCE, 2017). Le recyclage est aussi freiné par les coûts de collecte et de traitement qui restent élevés. Les fournisseurs ou utilisateurs de matériaux composites ont donc tendance à stocker leurs déchets en attendant le développement de solutions de recyclage plus avantageuses.

### 1.5.2 Procédés de recyclage des composites à matrice organique

La valorisation des fibres de carbone implique deux étapes distinctes : le recyclage à proprement parler par la séparation des constituants (matrice et renfort) et la préparation à la remise en forme par la fabrication de semi-produit de fibres de carbone. Il existe de nombreuses méthodes de recyclage mais toutes ne permettent pas la séparation des constituants. Les trois catégories de recyclage (mécanique, thermique et chimique) sont présentées ci-dessous.

#### Recyclage mécanique

Cette technique consiste à réduire la taille des déchets composites suivant les étapes décrites en Figure 1.29 (KRAWCZAK, 2011). Le matériau passe d'abord par une phase de déchiquetage puis par une ou deux phases de broyage à haute vitesse. Le premier broyage permet d'éliminer des éventuels inserts métalliques et de récupérer des fibres longues. Ces broyats fibreux sont généralement introduits dans des formulations de bétons de dallage. Le deuxième broyage a pour but de réduire finement la taille des morceaux. Vient ensuite l'étape de tamisage où l'on obtient une poudre de composite de granulométrie allant de 10  $\mu\text{m}$  à 350  $\mu\text{m}$ . Ces poudres pourront alors être incorporées dans des semi-produits TD ou TP.

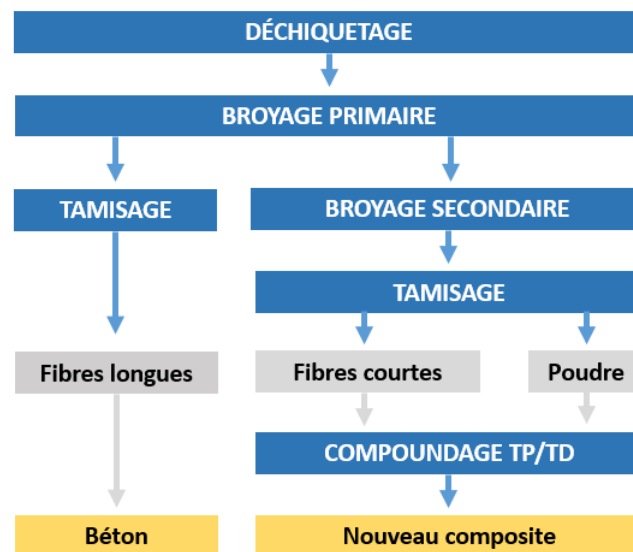


Figure 1.29 – Etapes du recyclage mécanique des composites à matrice organique

Le broyage mécanique ne permet pas de séparer la fibre de la matrice, l'ensemble des constituants du composites (matrice, charges et fibres) sont encore présents dans le produit recyclé. Le broyage mécanique a d'abord été développé pour les composites à fibres de verre et est déjà industrialisé avec ce type de composite (Mixt composites recyclables, Plastic Omnium). D'après les quelques études menées sur les CFRPs (OLIVEUX et al., 2015), le broyage fait perdre une grande partie des propriétés mécaniques des fibres et le coût énergétique est trop élevé pour rendre cette méthode intéressante.

### Recyclage thermique

Les traitements thermiques ont été catégorisés selon la nature du média gazeux introduit, aboutissant à un recyclage purement thermique dans le cas de la pyrolyse (défini ici comme atmosphère inerte) et à un recyclage thermo-chimique dans le cas de la vapo-thermolyse et de l'oxydation.

#### Pyrolyse

La pyrolyse, aussi appelée thermolyse, est un procédé largement utilisé pour le recyclage thermique des déchets. Ce traitement thermique est effectué sous atmosphère inerte à température comprise entre 450 °C à 750 °C selon le type de matrice à dégrader (KRAWCZAK, 2011). La pyrolyse va permettre d'isoler les fibres de carbone en décomposant la matrice polymère. Cette dernière ne disparaît pas, elle est volatilisée en composants à plus bas poids moléculaire et en gaz. Le recyclage des déchets composite par pyrolyse produit trois phases :

- La **fraction solide**, composée des fibres, de résidus carbonés (char) et, selon le matériau, de minéraux ;
- La **fraction liquide**, il s'agit de gaz condensables issus de la décomposition de la matrice, généralement des huiles hydrocarbonées ;
- La **fraction gazeuse**, également issue de la matrice, correspondant aux gaz non condensables, principalement constituée d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et de méthane.

Les conditions opératoires de pyrolyse comme la température, le temps de séjour, l'atmosphère ont une influence sur la dégradation complète de la matrice et l'état de surface de la fibre récupérée. Ces conditions, développées dans la Figure 1.30, dépendent du type et du comportement thermique de la matrice à décomposer.

Types	Polymère	Ratio H/C	Température de pyrolyse (°C)	Char produit (%)
TP	TPU	1,6	300-370	5
	PBT	1	370-460	3
	PET	0,8	400-460	11
	PA6	1,8	430-490	0
	PA12	1,9	440-490	0
	PP	2	450-500	0
	PC	0,9	480-570	0
	PEEK	0,6	560-640	55
	PPS	0,7	520-600	54
TD	Polyester	0,9	370-460	26
	Epoxy	1,1	370-460	15
	Phénoplaste	1	450-580	30-50

**Figure 1.30** – Informations sur la dégradation thermique de plusieurs polymères, mesures réalisées par ATG en atmosphère inerte à une vitesse de chauffe de 10 °C min<sup>-1</sup>, char produit exprimé en pourcentage massique (GOODSHIP, 2010)

---

La surface des fibres de carbone après pyrolyse est souvent recouverte de résidus carbonés appelés chars. Le taux de char formé lors du recyclage est directement lié à la quantité d'atomes d'hydrogène de la matrice (GOODSHIP, 2010). Une quantité insuffisante d'hydrogène entrainera une augmentation du taux de char. Pour nettoyer la surface des fibres en vue d'une reformulation de composite, un post-traitement oxydant est habituellement appliqué. Toutefois ce nouveau traitement entraîne une plus grande dégradation des fibres. Plusieurs méthodes de pyrolyse peuvent être employées selon le type de réacteur ou le système de chauffe associé, on peut notamment citer : la pyrolyse assistée par micro-onde, la pyrolyse à bain de sels fondus, la pyrolyse avec réacteurs à lit fixe, lit brassé (four tournant) ou à lit fluidisé. Ces procédés peuvent être continus, semi-continu ou batch. Bien maîtrisée, la pyrolyse permet de récupérer des fibres de carbone de bonne qualité mais aussi de valoriser les composés organiques issus de la matrice polymère.

### Vapo-thermolyse

La vapo-thermolyse est une variante de la pyrolyse, développée dans le cadre du laboratoire commun MARVAPOL (Annexe A). La différence principale entre ces deux traitements réside dans l'atmosphère dans le réacteur. En vapo-thermolyse, l'atmosphère est un mélange d'azote et de vapeur d'eau surchauffée, dans des proportions variables, cette dernière pouvant aller jusqu'à 100%. La vapeur d'eau a pour effet de rendre le milieu plus réactif et donc de dégrader plus intensément la matrice polymère par rapport à une pyrolyse classique à la même température (YE, S.Y., 2012)(OLIVEIRA NUNES, A., 2015). Tout comme en pyrolyse, les déchets composites vont se diviser en trois phases : solide, liquide et gaz. La différence va se faire au niveau de la composition de ces phases et notamment sur la phase liquide. Cette dernière est constituée d'un mélange non miscible d'hydrocarbures et d'eau. Ces deux constituants peuvent simplement être séparés par décantation gravimétrique. Pour résumer, l'ajout de la vapeur d'eau dans l'atmosphère du traitement a plusieurs effets :

- Réduire, voire supprimer les résidus carbonés à la surface des fibres (char) ;
- Dégrader la matrice polymérique à plus basse température ;
- Stabiliser la température dans le réacteur et minimiser le risque d'explosion (KALITKO, 2008) ;
- Diminuer le coût puisque tout ou une partie de l'azote est remplacée par l'eau surchauffée.

### Traitement sous air

Des traitements thermiques réalisés en atmosphère oxydante (flux d'air ou d'oxygène) peuvent être considérés pour le recyclage des fibres. Dans ce cas, les températures appliquées sont plus faibles, de l'ordre de 450 °C à 550 °C afin d'éviter une trop forte dégradation des fibres de carbone. PICKERING a développé la combustion à basse température dans un réacteur à lit fluidisé, ce qui a permis la récupération de la fibre exempte de matrice et la production de gaz valorisable en énergie (PICKERING, 2006). Toutefois, les fibres ont perdu de leur résistance mécanique. Plusieurs études de recyclage combiné pyrolyse-gazéification ont également été réalisées afin de permettre la conversion du char résiduel issu de la dégradation thermique de la matrice (LÓPEZ et al., 2013). Les conditions de gazéification sont déterminantes dans la mesure où une modification de la composition atomique de surface de la fibre et la génération de défauts peuvent survenir. A noter que cette surface riche en oxygène peut être bénéfique pour l'amélioration de l'adhésion de la fibre recyclée à la future matrice (MAZZOCCHETTI et al., 2018). Enfin, ces traitements oxydants peuvent également être réalisés, moyennant un faible investissement, dans des fours à moufle sans flux d'air continu. MATIELLI RODRIGUES et al. ayant étudié le recyclage de composite à matrice époxy, a démontré qu'un traitement de 2 h à 450 °C permettait la totale dégradation de la résine sans impact morphologique sur la fibre de carbone (MATIELLI RODRIGUES et al., 2014).

## Recyclage chimique par solvolyse

La solvolyse est décrite comme la réaction d'un composé avec un solvant qui va permettre de dissoudre toute une partie de ce dernier. Dans le cas des composites, la solvolyse est une méthode de recyclage qui consiste à décomposer chimiquement la matrice et à récupérer les fibres de carbone. Le solvant va venir réagir avec la matrice en rompant les liaisons moléculaires pour former des oligomères ou monomères solubles. Historiquement, des catalyseurs et des solutions acides ou alcalines ont été utilisés pour réaliser la solvolyse (OLIVEUX et al., 2015). Cependant, les solutions qui en résultent peuvent représenter un risque important pour la santé, la sécurité et l'environnement. La recherche dans ce domaine s'est donc orientée vers des conditions supercritiques ou proches avec l'utilisation de solvants peu ou pas agressifs pour la santé et l'environnement. Des matrices parmi les plus résistantes et stables (époxy; PEEK) peuvent être dégradées avec des solvants comme l'eau, l'alcool ou l'acétone sans ajout de catalyseurs (KEITH et al., 2016).

Les conditions opératoires de la solvolyse dépendent de la nature de la matrice et du solvant utilisé. Il est possible de différencier deux types de méthodes de solvolyse : celles réalisées à basse température et celles réalisées en conditions supercritiques (CHAABANI, C., 2017). La solvolyse à basse température est réalisée en dessous de 200°C et à pression atmosphérique grâce, par exemple, à des acides inorganiques (OLIVEUX et al., 2015). Des catalyseurs ou des additifs sont nécessaires pour atteindre la dissolution complète de la matrice. La solvolyse en milieu supercritique est mise en œuvre dans un solvant qui peut être organique ou simplement de l'eau. Ce solvant est en état supercritique, c'est-à-dire à des conditions de température et pression supérieures au point critique et le milieu se caractérise par un état intermédiaire entre le liquide et le gaz.

Après traitement, deux sous-produits sont obtenus : une fraction liquide avec les produits de dépolymérisation et une fraction solide regroupant les composés inorganiques (minéraux) et les fibres (KRAWCZAK, 2011). Les propriétés mécaniques des fibres de carbone récupérées sont quasi identiques aux fibres vierges (CHAABANI, C., 2017). La solvolyse de matrices therm durcissables ne permet pas de dépolymériser la matrice afin de récupérer le monomère constitutif, ce qui est par contre envisageable avec les matrices thermoplastiques.

## Comparaison des différents procédés de recyclage

Les avantages et inconvénients de chaque méthode de recyclage sont présentés en Tableau 1.4. Le broyage mécanique, bien que courant dans le recyclage des composites à fibre de verre, n'est pas une solution viable pour les composites à fibres de carbone. En effet, cela va réduire drastiquement les propriétés mécaniques des fibres sans aucun réel apport bénéfique économique et énergétique.

La pyrolyse et la solvolyse sont les deux techniques les plus employées pour recycler des composites à fibres de carbone. Elles ont toutes les deux l'avantage d'isoler la fibre et de conserver ses propriétés mécaniques. Comme déjà évoqué, la vapo-thermolyse apporte plus d'avantages que la pyrolyse. Elle permet de travailler à plus basse température et de limiter la présence de chars. La pureté de la surface de la fibre de carbone est reliée à sa capacité à adhérer à la nouvelle matrice (OLIVEUX et al., 2015). La qualité de fibre est légèrement supérieure en solvolyse qu'en vapo-thermolyse. Au niveau industriel français, on peut citer les sociétés Alpha Recyclage Composite (vapo-thermolyse) et Extracthive (solvolyse) pour le développement de démonstrateurs d'une capacité de traitement respective de 300 tonnes par an et 1000 kg par jour

**Table 1.4** – Avantages et inconvénients des différentes technologies de recyclage présentées

Procédé	Avantages	Inconvénients
Broyage mécanique	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Pas de préparation au recyclage</li> <li>— Rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Dispersion granulométrie</li> <li>— Peu de séparation des composants</li> <li>— Propriétés mécaniques faibles</li> <li>— Coût énergétique élevé</li> </ul>
Pyrolyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Conservation des propriétés mécaniques</li> <li>— Valorisation possible des phases liquide et gaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Peu de valorisation de la matrice</li> <li>— Formation de char</li> </ul>
Vapothermolyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Conservation des propriétés mécaniques</li> <li>— Surface de fibre propre</li> <li>— Valorisation possible des phases liquide et gaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Peu de valorisation de la matrice</li> </ul>
Traitement sous air	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Surface de fibre propre</li> <li>— Amélioration de la réactivité de la fibre</li> <li>— Potentielle valorisation du gaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Risque de combustion</li> <li>— Risque de perte de propriétés mécaniques des fibres</li> <li>— Peu de valorisation de la matrice</li> </ul>
Solvolyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Conservation des propriétés mécaniques</li> <li>— Surface de fibre propre</li> <li>— Valorisation possible de la matrice</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Echelle laboratoire</li> <li>— Coûteux</li> </ul>

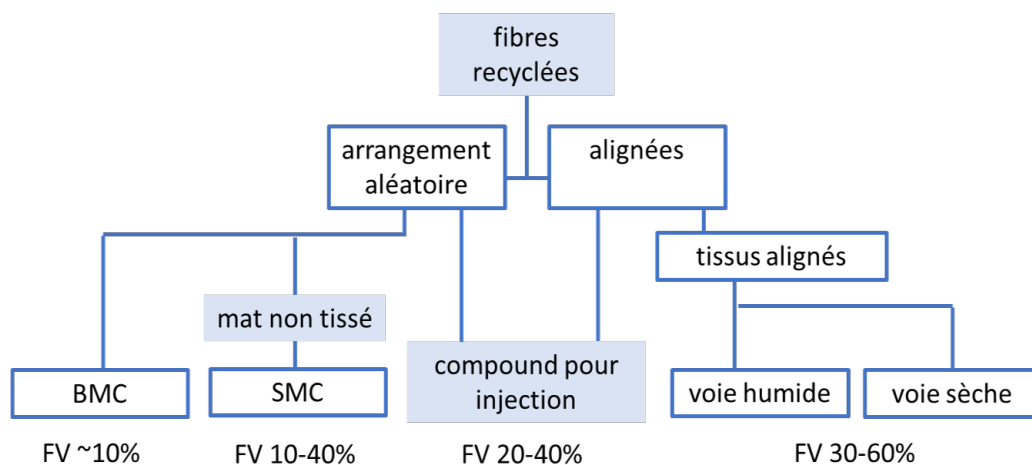
### 1.5.3 Valorisation des fibres recyclées

Le point clé pour tendre vers une économie circulaire est la récupération de fibres de carbone de bonne qualité. Bien évidemment, comme discuté précédemment, ce paramètre dépend du choix de la méthode de recyclage. Les fibres de carbone recyclées pourraient ne pas concurrencer mécaniquement les fibres de carbone vierges, mais elles seraient viables en termes d'économies de poids et de coût pour la formulation de pièces complexes appliquées à l'industrie automobile (NAQVI et al., 2018). La valorisation des fibres de carbone recyclées (rCFs) passe nécessairement par une étape complémentaire de pré-remise en forme. En effet, les rCFs à la sortie du procédé peuvent se trouver sous forme de pelote duveteuse entremêlée et/ou morceaux de tissage isolés. La longueur et l'arrangement des rCFs dépendent de la taille des pièces mais aussi du procédé de recyclage. Cette étape de remise en forme consiste en la fabrication d'un semi produit qui pourra ensuite être employé pour la mise en forme finale du nouveau composite. L'état dimensionnel des rCFs en sortie de réacteur et la future

application visée influent sur le type de semi produit qui pourra être obtenu (GOODSHIP, 2010). Les différentes possibilités de semi-produits sont présentées en Figure 1.31.

Les rCFs, quel que soit leur état, peuvent être utilisées avec des procédés d'injection. Elles sont alors transformées en granulés renforcés (compound). Les fibres arrangées aléatoirement peuvent être coupées et transformées en semi-produits (BMC ou SMC) pour moulage. Le BMC (Bulk Molding Compound) est préparé dans un malaxeur contenant le polymère, les charges et adjuvants et les fibres. Cette méthode est quasi spécifique aux fibres de verres. Les pré-imprégnés SMC (Sheet Moulding Compound) sont eux des mats non-tissés, infusés avec de la matrice. Les fibres partiellement alignées peuvent être transformées en produits continus (tissus ou unidirectionnel) par les méthodes de tissage en voie humide ou sèche. On peut également citer la fabrication de non-tissés par voie humide (Wetlaid) par un procédé similaire à l'industrie papetière. Les rCFs sont alors dispersées puis diluées dans une grande quantité d'eau afin de former une pâte. L'eau est ensuite égouttée et aspirée afin de former un voile fibreux. Ce voile est séché et compacté entre deux cylindres pour former le mat de fibre à orientation aléatoire.

La fraction volumique de fibres dans le composite a un impact direct sur les propriétés mécaniques. Plus elle sera élevée, plus le composite sera résistant. Toutefois, pour permettre une bonne imprégnation du renfort ou selon le choix du procédé de mise en œuvre, elle ne peut rarement dépasser les 60%. L'alignement des fibres en un mat unidirectionnel ou un tissu reste la méthode qui permettra d'exploiter au mieux les attributs de renfort des fibres de carbone recyclées. En pratique, la majorité des rCFs sont sous forme aléatoire ou ne présentent pas d'arrangement particulier. Ceci est d'autant plus flagrant dans le cas du recyclage de mélanges de déchets composites. Les enjeux de recherche actuels sont donc sur le développement de méthodes d'alignement des fibres discontinues. Les méthodes d'alignement des fibres de carbone peuvent être divisées en deux catégories principales : l'alignement à sec ou par voie humide. Les méthodes d'alignement à sec incluent l'utilisation d'un champ magnétique ou électrique. Les méthodes d'alignement des fibres par voie humide sont les plus efficaces. Elles consistent majoritairement à suspendre les fibres dans un liquide puis, au travers d'une buse convergente, de les soumettre à différentes vitesse de fluide (LONGANA et al., 2016).



**Figure 1.31** – Voies potentielles de remise en forme des fibres de carbone recyclées, (FV la fraction volumique de renfort au sein du composite)



---

## 1.6 Déchets émergents à recycler : les composites à matrice thermostable, focus sur le PEEK

Le développement croissant des CFRPs est dû à leur légèreté et leur résistance, offrant de nouvelles possibilités pour réduire le poids des matériaux tout en conservant leur domaine de sollicitation mécanique. Les polymères utilisés pour les CFRPs sont généralement des matrices TD de type époxy. Cependant, ces matrices ne pouvant pas être fondues, sont considérées comme difficilement recyclables. Pour pallier ces inconvénients, l'industrie des composites s'est récemment tournée vers l'utilisation des matrices TP et plus particulièrement celles hautes performances comme le Poly Ether Ether Cétone (PEEK) appartenant à la famille des Poly Aryl Ether Cétone (PAEK). A ce jour, peu d'études se focalisent sur le recyclage thermique de ce type de composite en vue de la récupération de la fibre. Celui-ci s'avère être un véritable défi de par la stabilité thermique de la matrice. De plus, la matrice PEEK peut également être considérée comme un produit à haute valeur ajoutée, tout autant que la fibre de carbone. Pour ces raisons, il convient de s'intéresser au comportement thermique de cette matrice ainsi que les sous-produits issus de sa décomposition.

### 1.6.1 Présentation du polymère PEEK et ses propriétés thermiques

Le Poly Ether Ether Cétone (PEEK)  $[-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-C_6H_4-]_n$  est un polymère thermoplastique semi-cristallin de haute performance. Sa synthèse est effectuée par substitution nucléophile en faisant réagir un bisphénol et un composé aromatique fluoré, dans un solvant aprotique polaire (VILLOUTREIX et al., 1998). Il en suit ensuite une cinétique de type polycondensation. La formule chimique du PEEK est représentée en Figure 1.32, il s'agit d'un polymère aromatique. Il est constitué de cycles aromatiques benzéniques : 6 atomes de carbones  $sp^2$  formant une structure hexagonale parfaite avec une délocalisation totale des électrons  $\pi$ . Ces cycles aromatiques sont liés entre eux par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène (fonction éther) ou un groupe carbonyle (fonction cétone). La présence de doubles liaisons conjuguées et d'électrons délocalisés, plus difficile à briser, rend toutes réactions d'endommagement plus compliquées. De plus, la forme plane des molécules leur assure un meilleur empilement et au final une structure plus compacte. La structure quasi linéaire et aromatique du PEEK lui confère une excellente stabilité thermique. Ce matériau peut résister à une température de travail constante de 250 °C. Il possède également une excellente résistance chimique à long terme ainsi qu'une excellente stabilité à l'hydrolyse. De par ses propriétés, ce polymère est employé dans des applications hautes performances telles que l'aéronautique, l'automobile et la médecine. Le PEEK est considéré comme un des polymères les plus performants, d'où son prix élevé.

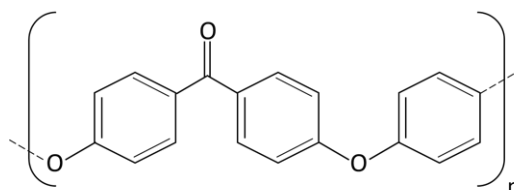


Figure 1.32 – Motif de répétition du PEEK

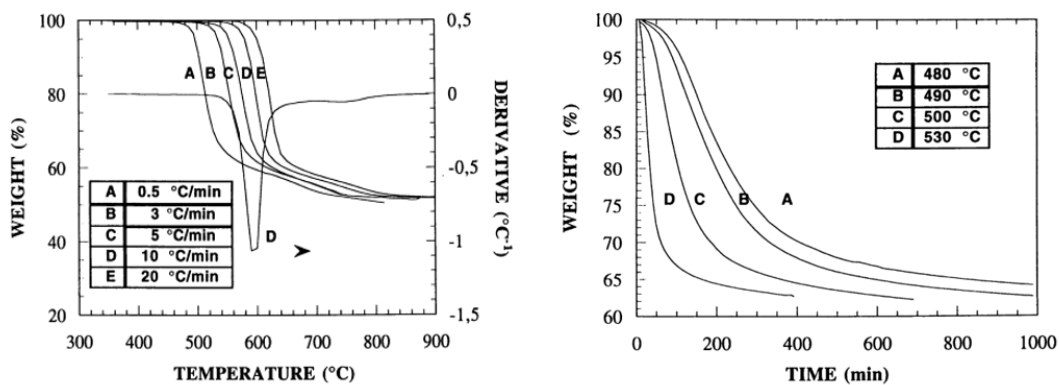
### Comportement thermique du PEEK en conditions de pyrolyse

Les polymères contenant des structures aromatiques, tels que le PEEK, présentent certaines caractéristiques vis-à-vis de la dégradation thermique comme (PATEL et al., 2010) :

- La stabilité thermique et le taux de char augmentent avec le nombre de cycles aromatiques dans la chaîne principale par unité de répétition de la chaîne polymère;

- La pyrolyse a tendance à commencer par la scission des liaisons les plus faibles entre les cycles aromatiques.

Des analyses thermogravimétriques du PEEK, à différentes vitesses de chauffe et en isotherme sont présentés en Figure 1.33. D'après ces analyses, le matériau est stable en dessous de 450 °C. À des températures plus élevées, la masse de l'échantillon commence à diminuer dans un processus de dégradation qui se termine au-dessus de 700 °C. A une vitesse de 5 °C min<sup>-1</sup>, la décomposition thermique du PEEK commence aux alentours de 550 °C. Cette décomposition est divisée en deux étapes. La première autour de 585 °C est attribuée à la scission des chaînes au niveau des liaisons éther et cétone. La seconde étape a lieu vers 600 °C et est attribuée au craquage et à la déshydrogénation des produits réticulés en première phase. Il en résulte un char carboné thermiquement stable même après 900 °C (PATEL et al., 2011).



**Figure 1.33** – (a) ATG du PEEK sous N<sub>2</sub> à différentes vitesses de chauffe, (b) ATG du PEEK en isotherme sous N<sub>2</sub> à différents paliers de température (KENNY et al., 1995)

Les résultats des ATG en isotherme, présentés en Figure 1.33(b), sont utiles à l'analyse cinétique afin de découpler la contribution de la température. Une température plus élevée produira un processus de dégradation rapide. Pour le PEEK les processus de dégradation thermique sont lents : de plus de 6 h pour une température de 530 °C et au-delà de 24 h pour une température de 480 °C. De plus, quelle que soit la température de l'isotherme, il reste un char carboné d'environ 30 % à 40 % en masse à la fin de l'essai. La décomposition du polymère du PEEK est liée à deux principaux mécanismes compétitifs : la scission des chaînes, formant des composés plus légers et/ou volatiles et la réticulation (cross-linking) formant le résidu carboné. Les produits issus de ces décompositions ont été identifiés comme étant du CO, CO<sub>2</sub>, des dérivés phénoliques et certains éthers aromatiques. Le Tableau 1.5 résume les principaux produits de dégradation formés pour chaque niveau de température.

**Table 1.5** – Produits issus de la dégradation thermique du PEEK (TSAI et al., 1997)

Température	Produit de Décomposition
450 °C	4-Phénoxyphénol ; 1,4-Diphénoxybenzène
650 °C	CO + CO <sub>2</sub> ; Ether Diphénylique
750 °C	Phénol ; Benzène ; Dibenzofurane ; Hydroquinone ; 4-Dibenzofuranol ; 4-Hydroxybenzophénone ; p-Benzoquinone ; Benzophénone ; Biphényle ; Naphtalène ; Fluorène
1100 °C	4-Hydroxybenzophénone ; 1,4-Diphénoxybenzène ; 4-Phénylphénol

## Comportement sous air en combustion

Le comportement thermique du PEEK sous air est très distinct de celui sous atmosphère inerte. Comme visible en Figure 1.34, une deuxième réaction de dégradation apparaît aux alentours de 700 °C permettant l'oxydation du résidu carboné formé lors de la première étape de décomposition. Sous cette atmosphère, la perte de masse est totale. Concernant son comportement en combustion, le PEEK est un matériau ininflammable à l'état brut (sans adjonction d'agents ignifugeants) (VILLOUTREIX et al., 1998). Lors de sa dégradation, il génère peu d'émissions de fumées en comparaison de nombreux autres polymères. L'émission de gaz toxiques en cas de combustion est également très faible. Comme évoqué précédemment, les principaux produits de la dégradation thermique sont le monoxyde et le dioxyde de carbone.

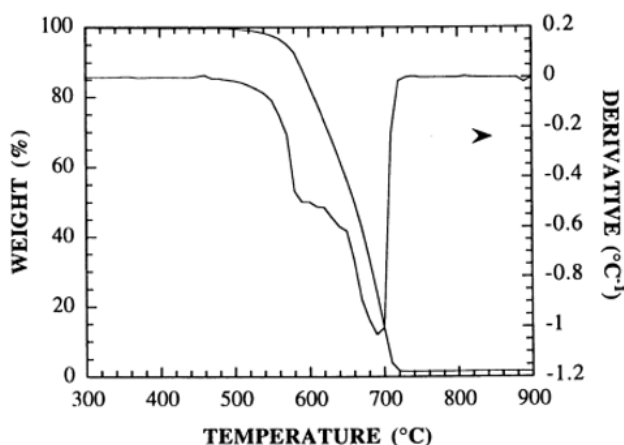


Figure 1.34 – ATG du PEEK sous air à 10 L min<sup>-1</sup> (KENNY et al., 1995)

## 1.6.2 Enjeux du recyclage d'un composite à matrice PEEK

Le comportement thermique du polymère PEEK décrit précédemment pourrait être limitant pour la recyclabilité des fibres issues de ce type de composite. La pyrolyse, étudiée à l'échelle laboratoire, semble inefficace pour mener à la décomposition complète du PEEK. La combustion pourrait permettre l'extraction des fibres de carbone, mais elle est peut être difficilement applicable à l'échelle industrielle et génère de sérieux questionnements sur la qualité de la fibre récupérée. La vapo-thermolyse, ayant un faible pouvoir oxydant, pourrait apporter une solution viable de traitement. Un point également non négligeable est la valorisation des phases gazeuses et liquides provenant de la décomposition du PEEK. En effet, ce polymère est un matériau à haute valeur ajoutée ayant un prix de fabrication équivalent à celui de la fibre de carbone. Toutefois, ce travail étant centré sur les fibres de carbone, cette problématique ne sera pas discutée ici mais bien prise en compte dans les perspectives de thèse.

## Conclusion

Ce travail préliminaire de bibliographie a permis de définir de façon générale les matériaux composites et les procédés de mise en œuvre les plus courants, leurs constituants et l'interface fibre/matrice. Il est important de rappeler que l'interface entre les fibres et la matrice tient un rôle essentiel sur la qualité finale du composite puisqu'elle va permettre le transfert de charge mécanique et agit comme une protection contre le vieillissement du matériau.

La présentation des deux types de renforts rencontrés lors de cette thèse, les fibres de carbone et les renforts naturels, a ensuite été réalisée. Les propriétés mécaniques découlant de la

structure des fibres de carbone a été discutée puisqu'il est essentiel de pouvoir l'évaluer avant et après recyclage. Les fibres et les nano renfort dérivés de cellulose ont été présentés, suivi de la définition des composites hybrides. De cette présentation découle la compréhension des propriétés attendues et des mécanismes mis en jeu lors du couplage des fibres de carbone recyclées aux fibres naturelles et à la nanocellulose.

Le contexte actuel de fin de vie des composites a conduit, lors de cette thèse, à étudier le développement de nouvelles voies de recyclage, plus respectueuses de l'environnement. La vapo-thermolyse, largement étudiée et développée au sein du laboratoire commun MARVAPOL, va permettre d'apporter de nouvelles réponses autant sur le recyclage que sur la valorisation des rCF. Un intérêt tout particulier sera porté aux composites à matrice thermoplastique thermostable PEEK et à leur dégradation.

Dans cette perspective, la présentation des filières possibles et/ou existantes, en comparant leurs avantages et inconvénients respectifs et les voies traditionnelles de valorisation des fibres recyclées ont été présentées



## Chapitre 2

# Procédés, matériaux et techniques de caractérisation

Introduction . . . . .	50
2.1 Pilote expérimental de traitement thermique des composites . . . . .	50
2.2 Présentation des matériaux composites à recycler . . . . .	52
2.2.1 Matrices organiques des composites . . . . .	53
2.2.2 Renfort fibre de carbone . . . . .	55
2.2.3 Fabrication et architecture du composite . . . . .	56
2.2.4 Bilan sur les composites étudiés . . . . .	56
2.3 Techniques de caractérisation préliminaires au recyclage . . . . .	57
2.3.1 Nature et proportion des constituants . . . . .	57
2.3.2 Techniques d'analyse de la dégradation thermique des matériaux compo- sites . . . . .	58
2.4 Dispositifs expérimentaux d'analyses du solide sortant . . . . .	59
2.4.1 Évaluation de la dégradation du composite . . . . .	59
2.4.2 Analyses structurales et morphologiques . . . . .	60
2.4.3 Analyse des propriétés mécaniques des rCFs . . . . .	61
2.5 Matériaux et techniques de caractérisation associés aux voies de valorisation des rCFs . . . . .	64
2.5.1 Revêtement par dépôt de nanocellulose sur la surface des fibres de carbone recyclées . . . . .	64
2.5.2 Formulation de composite hybride rCF/jute . . . . .	65
Conclusion . . . . .	70

---

## Introduction

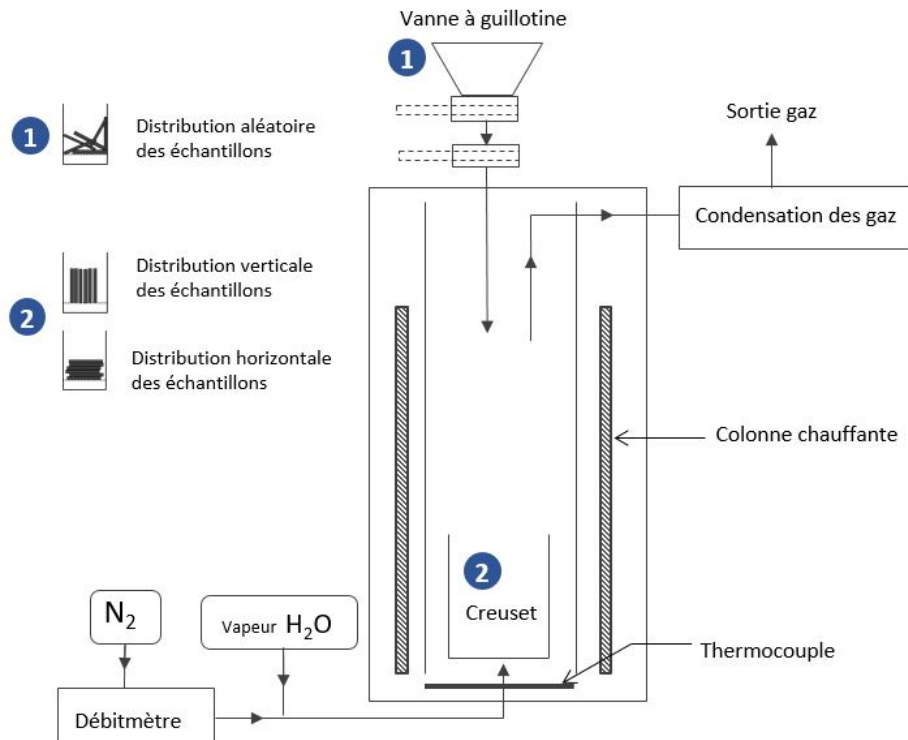
Ce chapitre a pour objectif la définition des procédés, matériaux et techniques de caractérisation appliqués à l'étude du recyclage des CFRPs et à la valorisation des fibres recyclées par l'hybridation avec des renforts naturels. La finalité est de présenter les démarches choisies pour ces deux axes d'études. La première section est consacrée au pilote de recyclage, à la procédure expérimentale ainsi qu'aux conditions opératoires telles que l'introduction et la répartition des échantillons au sein du creuset ou la nature du média gazeux. La deuxième section détaille les composites sélectionnés pour réaliser le traitement thermique. Dans la mesure où le recyclage doit pouvoir être appliqué à la plus large gamme possible de déchets de CFRPs, 6 matrices, 2 types de fibres de carbone et 2 architectures ont été retenues. Tous ces composites seront traités simultanément en mélange. Par la suite, le recyclage du composite à matrice thermoplastique thermostable PEEK sera effectué individuellement. Les troisièmes et quatrièmes sections, présentent toutes les techniques de caractérisations des déchets composites avant recyclage et du solide sortant ou fibres récupérées après le traitement. Enfin, la cinquième section est exclusivement consacrée à la valorisation des fibres recyclées par adjonction d'un revêtement à la nanocellulose et leur introduction au sein d'un composite à renfort de jute. Les matériaux, procédés et caractérisations spécifiques à ces formulations hybrides sont détaillés dans cette section.

### 2.1 Pilote expérimental de traitement thermique des composites

Le Pilote de Recherche Instrumenté de THERMolyse (PRITHERM) a été conçu et instrumenté dans le cadre du laboratoire commun MARVAPOIL afin de développer le recyclage thermique des pneumatiques et composites à fibre de carbone. Le PRITHERM utilise le principe de recyclage thermique permettant de décomposer la matrice et de la dissocier des fibres de carbone.

Il s'agit d'un réacteur semi-continu de type batch non agité, formé d'un four cylindrique de 6,6 L comportant en son centre un creuset en alumine d'un volume utile de 1 L, permettant le traitement de 20 g à 150 g de composites. L'ensemble du montage est présenté à la Figure 2.1. Le chauffage du four est assuré par conduction grâce à des résistances électriques et peut atteindre une température maximale de consigne de 1500 °C. La température est contrôlée tout au long de l'essai par deux thermocouples, l'un situé au niveau des résistances chauffantes (température de consigne) et le second positionné au niveau du support du creuset (température de l'échantillon). Le four est connecté à une arrivée de gaz environnant pouvant être de l'air et/ou de l'azote ainsi qu'à un générateur de vapeur d'eau. Ce dernier permet de surchauffer l'eau, préalablement déminéralisée, jusqu'à 200 °C et de contrôler le débit en entrée. La vapeur et le flux de gaz sont introduits dans le bas du réacteur et traversent le creuset via les six trous présents à sa base. Ces différentes connections permettent de travailler en pyrolyse classique, vapo-thermolyse, gazéification ou bien combustion. A noter que la nature du gaz en entrée de réacteur peut être changée à tout moment permettant de mixer ces configurations lors d'un même essai (atmosphère mixte). Lors du traitement de composites, les gaz produits par la dégradation thermo-chimique de la matrice sont entraînés vers le haut du réacteur, puis en sortie, dirigés vers un système de condensation. Dans un premier temps, les gaz lourds vont être récupérés par un premier séparateur à double enveloppe puis un deuxième permet de piéger le dioxyde de carbone. La fraction de gaz non condensable est envoyée vers une hotte d'aspiration équipée d'un filtre au charbon actif. Les fractions liquides (gaz condensés) et gazeuses peuvent être toutes deux récupérées pour analyse.

Il est possible d'introduire les échantillons à traiter de deux façons : par la vanne à guillotine à double ouverture située en partie supérieure du four ou directement dans le creuset avant



**Figure 2.1** – Schéma du Pilote de Recherche Instrumenté de THERMolyse (PRI-THERM)

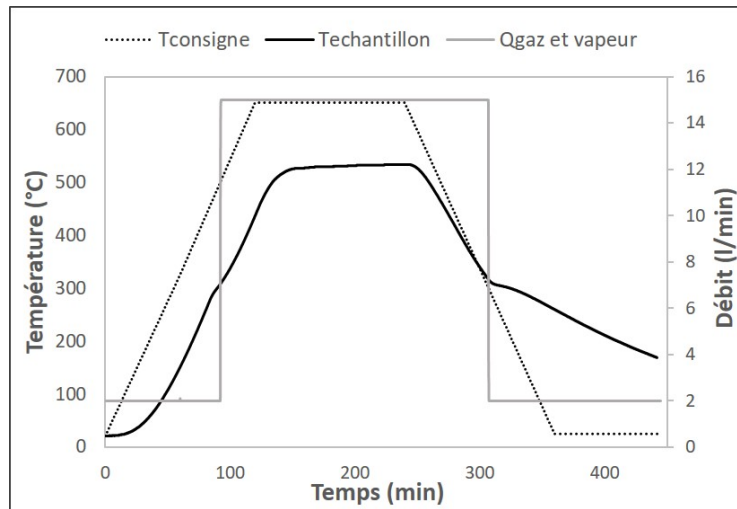
l'essai. La première configuration permet aux échantillons d'être immédiatement en contact avec une atmosphère chaude et de limiter les effets des réactions parasites induites par l'étape de chauffe. Cependant, le positionnement des pièces de composites dans le creuset ne peut être contrôlé ce qui génère des hétérogénéités dans la dégradation du matériau et des problèmes de répétabilité. De ce fait, l'introduction des composites par la vanne à guillotine est associée à une distribution aléatoire des échantillons.

La deuxième configuration permet d'adapter le positionnement des morceaux de composites à traiter dans le creuset, mais la montée en température peut, dans certains cas, amener à une dégradation de matrice moins importante. Un des principaux avantages de cette configuration est qu'elle amène, notamment dans le cadre des mélanges de composite, à une identification rapide et aisée des plaques solides après traitement thermique. Les composites peuvent être placés manuellement dans le creuset équipé d'une grille en fond, soit dans le sens de la hauteur (disposition verticale), soit dans le sens de la largeur (disposition horizontale) (Figure 2.1). La disposition verticale conduit à une meilleure circulation du gaz entre chaque morceau de composite. La disposition horizontale permet d'évaluer les problématiques rencontrées lorsque les morceaux forment un lit compact.

Les deux configurations du pilote, induites par la méthode d'introduction des échantillons, conduisent à des modes de traitement bien différents. Ainsi, la première configuration permet d'accorder le processus sur le mode de fonctionnement industriel, alors que la seconde permet d'améliorer la compréhension et la discussion des phénomènes observés avec les mélanges de matrices. Ces deux configurations seront comparées dans le Chapitre 4. À la suite de cette comparaison, la configuration la plus judicieuse sera choisie pour les essais de dégradation du composite à matrice PEEK (Chapitre 5). Le PRITHERM, grâce au choix de l'atmosphère et



du moyen d'introduction des échantillons, simule des conditions opératoires de fonctionnement industrielles très variées.



**Figure 2.2** – Profil expérimental d'un essai en vapo-thermolyse de composite

La procédure expérimentale est la suivante : les composites sont préalablement placés dans le creuset selon la distribution choisie. Le tout est ensuite introduit dans le réacteur. Après définition des paramètres opératoires, l'essai est lancé : l'enceinte du four est chauffée à vitesse constante jusqu'à la température de consigne sous un débit de gaz défini. Lorsque les conditions d'essai requièrent la présence d'humidité, la vapeur d'eau surchauffée est introduite dès lors que la température de l'échantillon atteint les 300°C, afin de limiter les effets de condensation. Quand le temps de palier isotherme est atteint, la chauffe est stoppée et le système est refroidi à température ambiante à une vitesse constante. L'arrêt de la vapeur se fait en phase descendante en dessous de 300°C. Le débit de gaz et de vapeur, les températures de consigne et d'échantillon sont mesurés en continu tout au long de l'essai. La Figure 2.2 représente un profil expérimental du PRITHERM. La procédure est quasi similaire pour la configuration en vanne à guillotine. Les composites sont placés avant la chauffe du réacteur dans la vanne et introduits dans le four en début de palier isotherme.

Il est possible d'observer sur le profil expérimental présenté en Figure 2.2 une différence entre la température de consigne et celle d'échantillon étant due à un effet isolant de la paroi du creuset en alumine. Le travail de modélisation du procédé effectué par YE, S.Y. a également pu mettre en évidence un gradient thermique de 50°C entre la température d'échantillon et le profil de température simulé à l'intérieur du creuset à vide (YE, S.Y., 2012). Toutefois, ce modèle n'inclut pas les variations de température causées par la dégradation des composites. Pour faciliter l'interprétation des résultats des études de recyclage, les conditions opératoires définies feront systématiquement référence à la température d'échantillon mesurée par le thermocouple au bas du creuset.

## 2.2 Présentation des matériaux composites à recycler

La variété des composites traités représente la principale originalité de cette thèse. En effet, comme évoqué précédemment, les composites sont constitués d'une partie matrice (un polymère) et d'une partie renfort (les fibres de carbone). La première source de variabilité, et la plus importante, est la nature de la matrice organique. Les matrices ont été divisées en trois catégories : les polymères thermodurcissables (TD), les polymères thermoplastiques (TP)

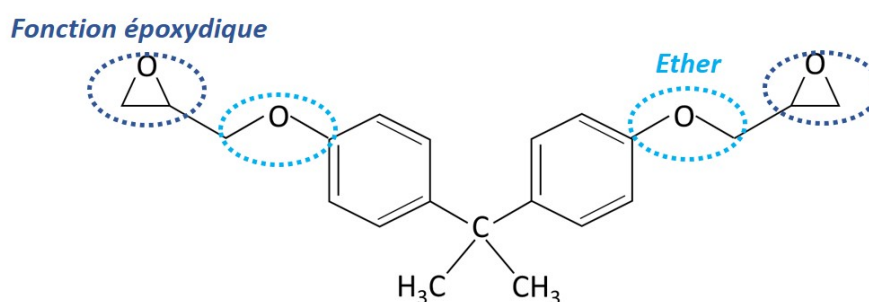
et les polymères thermoplastiques thermostables (TS). Chaque catégorie de matrice a un comportement thermique qui lui est propre. Ce comportement a un lien direct avec la capacité du composite à être recyclé thermiquement. A noter également que les conditions opératoires de traitement auront plus ou moins d'impact selon la nature chimique du polymère. Une présentation claire des différents polymères étudiés est essentielle pour la compréhension du recyclage des composites. Les deuxième et troisième sources de variabilité concernent le type de fibres de carbone ainsi que leur architecture. Ces points concernent surtout la formulation, dont l'état des fibres recyclées oriente l'application des composites de seconde génération. La description des matériaux se fera dans l'ordre suivant : matrices, fibres puis les méthodes de fabrication et l'architecture des composites. Les composites seront nommés par le nom de leur matrice polymère, par exemple le « composite PEEK » désignera le composite à matrice PEEK.

## 2.2.1 Matrices organiques des composites

### Polymère thermodurcissable

- **Résine Sikadur 30**

La résine Sikadur 30 est une colle thixotrope à 2 composants, à base de résine époxydique (formule chimique en Figure 2.3) et de charges spéciales. Elle se durcit de façon irréversible à température ambiante grâce à l'ajout du durcisseur de type amine. Le détail des deux composants est présenté au Tableau 2.1, la partie résine représente 75% et la partie durcisseur 25%. Elle a une faible teneur en cycles aromatiques, la rupture des liaisons chimiques par dégradation thermique semble facilement accessible. La résine Sikadur 30 a de très bonnes propriétés mécaniques et une haute tolérance à l'humidité. Elle est généralement utilisée comme colle structurale dans la construction et pour réaliser des stratifiés composites.



**Figure 2.3** – Formule chimique du Diglycidyl éther de bisphénol A (époxy)

**Table 2.1** – composition de la résine Sikadur 30

Composant	Ingrédient	Formule brute	Proportion
A (époxy)	Silice	$SiO_2$	<53%
A (époxy)	Diglycidyl éther de bisphénol A	$C_{21}H_{24}O_4$	<19%
A (époxy)	Ether diglycidylique	$C_6H_{10}O_3$	<4%
B (amine)	Silice	$SiO_2$	<18%
B (amine)	Triméthyl hexaméthylène diamine	$C_9H_{22}N_2$	<5%
B (amine)	Pigments non-dangereux	-	<0,3%

## Polymère thermoplastique

### • Polyamides (PA)

Appelés communément Nylon, les polyamides sont des polymères thermoplastiques contenant de façon régulière la fonction amide  $-(CO-NH)-$ . Ces polymères offrent un bon compromis de caractéristiques mécaniques et chimiques, mais ils sont en général sensibles à l'humidité. Ils sont destinés à des applications standard. Deux types de polyamides vont être étudiés, le polyamide 6 (PA6) et le polyamide 12 (PA12). Leur numéro représente le nombre d'atomes de carbone présent dans le motif de répétition. Ce sont des polymères dits aliphatiques, c'est-à-dire que la molécule peut être linéaire, acyclique ou cyclique mais pas aromatique. Le PA6 est un polymère obtenu par ouverture du cycle caprolactame  $C_6H_{11}NO$ , et le PA12 dérive quant à lui de la transformation du pétrole brut. Il est obtenu par polycondensation du laurylactame (lactame 12). La température de fusion augmente avec la concentration de fonction amide (Figure 2.4), elle est respectivement de 180 °C et 220 °C pour le PA12 et PA6.

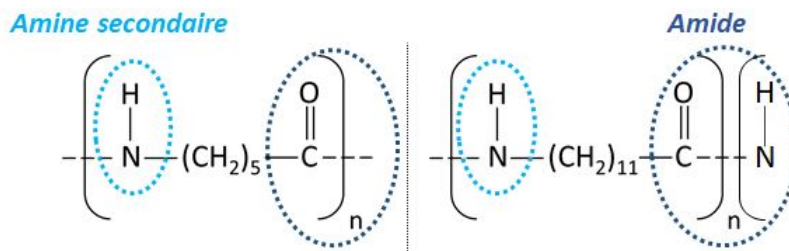


Figure 2.4 – Unité répétitive du Polyamide 6 et Polyamide 12

## Polymère thermoplastique thermostable

### • Poly Ether Imide (PEI)

Le Poly Ether Imide (PEI) est un polymère thermoplastique amorphe de couleur ambrée à transparente. Son motif de répétition de chaîne est  $C_{37}H_{24}O_6N_2$ . Il fait partie de la famille des polymères aromatiques, c'est-à-dire qu'il comprend au moins un cycle plan tel que le benzène. La présence de ces cycles augmente la résistance des liaisons chimiques constitutives et rend toutes réactions d'endommagement plus complexes. De plus, de par leur structure plane, ils assurent un meilleur empilement et une structure plus compacte. Par conséquent, ce type de polymère est plus rigide et a une résistance chimique supérieure aux polymères de nature aliphatique.

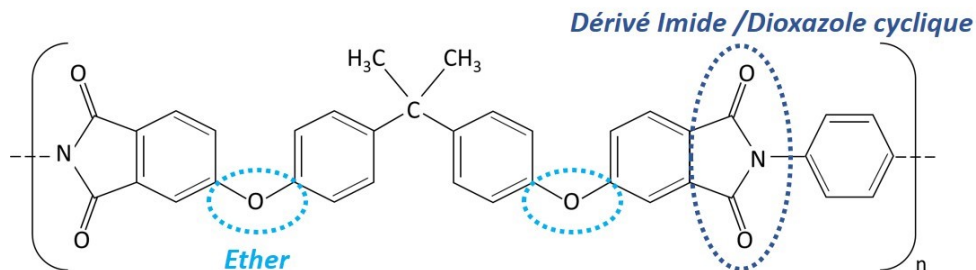


Figure 2.5 – Unité répétitive du Poly Ether Imide

Le PEI est un polymère présentant des bonnes propriétés mécaniques et une excellente résistance chimique. Grâce à la présence de la structure imide (Figure 2.5), il est capable de

supporter des températures élevées. C'est également un excellent retardateur de flamme et il a une faible génération de fumée. Sa température de transition vitreuse est de 210 °C et sa température de mise en œuvre est d'environ 320 °C. Il est fabriqué par polycondensation, la plupart du temps dans de l'éthanol. Les principaux domaines d'applications du PEI sont les secteurs de l'aéronautique, de l'automobile et du médical.

- **Poly Sulfure de Phénylène (PPS)**

Le Poly Sulfure de Phénylène (PPS) est un polymère thermoplastique semi-cristallin de couleur blanc opaque à beige clair et est constitué de cycles aromatiques liés par un atome de soufre. Ce motif de répétition, illustré en Figure 2.6, est remarquablement stable et présente un axe de symétrie. Le PPS est très résistant à la chaleur, aux solvants et également à l'hydrolyse. De façon générale, les polymères cristallins et semi-cristallins montrent une meilleure résistance environnementale que les polymères amorphes. A titre de comparaison, le PPS sera plus résistant chimiquement que le PEI. Le PPS présente également de très bonnes propriétés mécaniques, ce qui en fait un polymère souvent choisi en remplacement des métaux et des polymères TD dans les applications exigeantes. Ce polymère est obtenu par polycondensation du p-dichlorobenzène avec le sulfure de sodium, généralement dans un solvant aprotique tel que la N-méthyl-2-pyrrolidone. Ses températures de transition vitreuse et de fusion sont respectivement de 85 °C et 280 °C

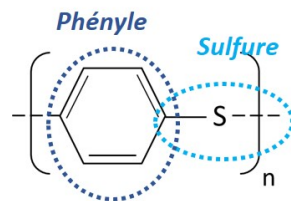


Figure 2.6 – Unité répétitive du Poly Sulfure de Phénylène

- **Poly Ether Ether Cétone (PEEK)**

Le Poly Ether Ether Cétone (PEEK), de la famille des Poly Aryl Ether Cétone (PAEK), est un polymère thermoplastique semi-cristallin généralement de couleur beige. Ses caractéristiques ont été présentées au Chapitre 1.6, son motif de répétition est rappelé en Figure 2.7. Ses performances se rapprochent de celles du PEI, avec une meilleure résistance au choc et une température d'utilisation supérieure mais également un prix plus élevé. Le PEEK a une température de transition vitreuse de 143 °C et une température de fusion de 343 °C.

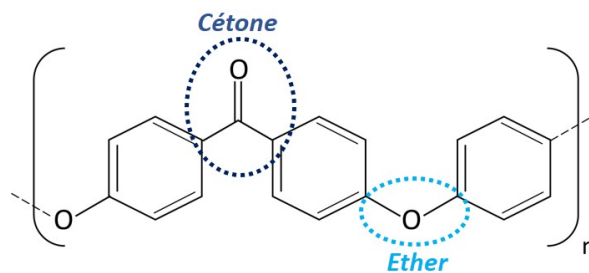


Figure 2.7 – Unité répétitive du Poly Ether Ether Cétone

## 2.2.2 Renfort fibre de carbone

Les composites à recycler sont tous fabriqués à partir de fibres de carbone provenant de la gamme Torayca® de chez Toray. Ces fibres sont issues d'un précurseur PAN, dont la méthode

de production a été décrite précédemment. Elles ont ensuite subi un traitement de surface et un ensimage. La gamme Torayca® est divisée en deux séries ; la série T qui sont des fibres à haute résistance avec des valeurs de module standard et intermédiaires et la série M qui sont des fibres de module intermédiaire à élevé. Les fibres contenues dans les composites étudiés sont les fibres T300 et T700. La fibre T300 est une norme industrielle reconnue dans le domaine aéronautique et spatial. Produite depuis 30 ans, elle apporte des propriétés équilibrées au composite. La fibre T700 est la fibre à module standard ayant la résistance la plus élevée, elle est également très employée dans l'aéronautique. Les fiches techniques de ces deux fibres sont disponibles en Annexe B. Leurs principales propriétés selon les données fournisseurs sont présentées dans le Tableau 2.2.

**Table 2.2** – Propriétés des fibres de carbone T300 et T700

Fibre de carbone	Résistance en traction (MPa)	Module de traction (GPa)	Densité ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Diamètre de filament ( $\mu\text{m}$ )
T300	3530	230	1,76	7,00
T700	4900	230	1,80	7,00

### 2.2.3 Fabrication et architecture du composite

Les échantillons de composites ont été répertoriés selon leur architecture de renfort et leur origine de fabrication. Les composites à matrice PA12, PEI, PPS et PEEK ont été formulés à l'Institut Clément Ader de l'IMT Mines Albi. Ils ont été fabriqués par thermocompression à partir de 8 couches de tissus pré-imprégnés de matrice. Le tissu utilisé est un tissu satin de fibre T300-3K signifiant un fil avec une taille de mèche de 3000 filaments. Le type d'ensimage n'est pas précisé. Il s'agit de composite stocké au laboratoire, la date et les conditions de fabrication sont inconnues. Le composite PA6 provient de chutes de fabrication fournies par Toray Carbon Fibers Europe S.A. Ce composite fait partie de la gamme Carbostamp®. Il s'agit d'un pré-imprégné unidirectionnel de très faible épaisseur ( $< 1\text{mm}$ ). La référence de fibre utilisée est la T700SC-12k-M0E. Elle a une structure textile sans torsion, une taille de mèche de 12000 filaments et a subi un traitement de surface et un ensimage d'environ 0,5 wt.% adapté aux applications à haute température. Le composite Sikadur 30 est un profilé pultrudé unidirectionnel de la gamme CarboDur® de chez Sika. La teneur en renfort, 80 wt.%, est élevée en comparaison des autres composites. La référence de fibre est la T700SC-12K-60. La différence avec la fibre précédente est le type d'ensimage, dans ce cas il s'agit d'un ensimage compatible époxy. Les composites PA6 et Sikadur 30 ont été déjà étudiés et recyclés individuellement par vapo-thermolyse lors des thèses réalisées par YE, S.Y. et OLIVEIRA NUNES, A. (OLIVEIRA NUNES, A., 2015; YE, S.Y., 2012). Les fiches techniques de ces deux matériaux sont disponibles en Annexe B.

### 2.2.4 Bilan sur les composites étudiés

Les travaux se porteront sur six composites à matrice organique et renfort fibre de carbone d'origines et de compositions diverses. Un schéma récapitulatif de ces matériaux est présenté en Figure 2.8. Ce panel de matériaux très hétérogènes vient compléter les connaissances du laboratoire commun MARVAPOL sur le recyclage des composites à fibre de carbone. Dans la continuité des travaux précédents, la gamme de matrices étudiées est élargie aux matrices thermoplastiques thermostables. Afin de représenter les problématiques industrielles, ces composites seront traités en mélange. De plus, un focus sera effectué sur le composite PEEK qui est l'un des plus employés dans le secteur aéronautique. Peu d'études ont été réalisées sur son recyclage thermique et aucune à ce jour à l'échelle semi-industrielle. Les plaques

composites sont toutes découpées en morceaux de dimensions maximales  $5 \times 7$  cm. Certaines caractéristiques de ces matériaux étant inconnues, des caractérisations préliminaires sont nécessaires avant l'étude de la dégradation thermique à l'échelle laboratoire et pilote. Ces inconnues sont également un bon exemple de la réalité industrielle où bien souvent la nature et les proportions des composants ne sont pas spécifiées.

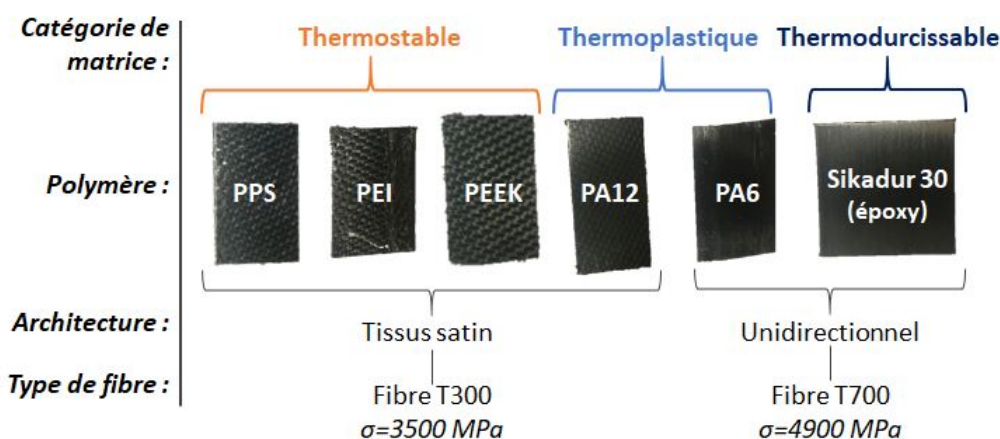


Figure 2.8 – Schéma récapitulatif des composites étudiés

## 2.3 Techniques de caractérisation préliminaires au recyclage

L'origine et la composition des composites étudiés étant variables et parfois inconnues, il est important d'effectuer certaines analyses préliminairement au recyclage pour en assurer son efficacité à l'échelle pilote. En effet, grâce à ces caractérisations, une première estimation du taux de dégradation du matériau peut être faite et les paramètres opératoires pilote pourront être adaptés selon le type de matrice à traiter. Elles sont également nécessaires dans l'estimation de l'efficacité du recyclage. Ces caractérisations ont pour but d'identifier la nature chimique de la matrice (IRTF), les proportions massiques de fibre et de matrice (dégradation chimique), ainsi que le comportement thermochimique des composites (ATG/DSC/ATD). Plus précisément, les analyses thermiques sont essentielles pour la réalisation du recyclage à l'échelle pilote. Elles fournissent la température de début de dégradation, la nature des réactions (endothermique ou exothermique) et l'impact de l'atmosphère sur la dégradation du matériau, que cette dernière soit inerte oxydante et/ou humide.

### 2.3.1 Nature et proportion des constituants

#### Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (IRTF-ATR)

Etant donné l'origine des matériaux, il est important de vérifier la nature chimique de la matrice afin d'adapter les conditions opératoires de recyclage en fonction de la classe de polymère présent. La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) est une analyse chimique non-destructive permettant de déterminer la composition chimique d'un matériau dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. Cette technique mesure la quantité de rayonnement infrarouge absorbée par l'échantillon. Toutes les liaisons chimiques présentent au sein du matériau émettent des vibrations spécifiques qui viennent absorber le rayonnement infrarouge à différentes longueurs d'ondes. Chaque polymère a donc une



---

empreinte spectrale unique. Le faisceau infrarouge est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. Il passe par un interféromètre (ensemble de miroirs réfléchissants ou semi réfléchissants) qui a pour but de moduler ces longueurs d'onde sous forme d'interférogramme. Ce dernier peut être transmis (substrat transparent) ou alors réfléchi (module ATR). Le signal résultant de l'interaction du faisceau avec l'échantillon est converti en spectre infrarouge. L'analyse IRTF des composites est effectuée sur l'appareil IRTF8400S de Shimadzu équipé du module ATR. Pour cela les échantillons sont mis en contact directement avec la pointe diamant du module. Les analyses sont réalisées avec un minimum de 32 acquisitions dans la région de l'infrarouge moyen entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Le calibrage et l'analyse des spectres sont assurés avec le logiciel Omnic.

### Dégradation chimique des composites

Le test de dégradation chimique sert à déterminer la proportion de matrice et de renfort au sein des composites. Ce test, adapté de la norme européenne EN 2564, repose sur la décomposition chimique de la matrice polymère grâce à l'action d'un milieu oxydant et acide. La différence de masse avant et après essai permet de calculer les teneurs massiques vraies de polymère et de fibre de carbone et de les comparer aux données du fabricant. L'adaptation du protocole décrit par la norme à l'ensemble des composites étudiés est la suivante. Les échantillons sont d'abord découpés à une dimension  $< 19\text{ mm}$  et pesés. Ils sont alors introduits dans un ballon bicol contenant  $20\text{ ml}$  d'acide sulfurique à  $90\%$ . Le tout est chauffé à  $160\text{ °C}$  pendant  $3\text{ h}$  pour les composites à matrices TD/TP et  $6\text{ h}$  pour les composites à matrice TS. Une fois le polymère dissout,  $20\text{ ml}$  de peroxyde d'hydrogène à  $30\%$  w/v sont introduits goutte à goutte. Après refroidissement du ballon, le liquide est filtré et les fibres sont rincées plusieurs fois à l'eau distillée. Les fibres de carbone récupérées sont placées à l'étuve à  $100\text{ °C}$  toute une nuit afin d'évaporer l'eau résiduelle. L'essai est répété trois fois par composite et l'état de surface des fibres récupérées (absence de matrice résiduelle) est vérifié par microscopie électronique à balayage (MEB). Les taux réels de matrice et de fibre sont calculés à l'aide du système d'équations (2.1) :

$$W_m = \frac{m_c - m_f}{m_c} \times 100 \quad \text{et} \quad W_f = 100 - W_m \quad (2.1)$$

Avec :  $W_m$  le taux massique de matrice,  $W_f$  le taux massique de fibre,  $m_c$  la masse du composite initial (g),  $m_f$  la masse finale de fibres exemptes de résidus de matrice (g)

### 2.3.2 Techniques d'analyse de la dégradation thermique des matériaux composites

#### Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le comportement de dégradation des composites est d'abord étudié à l'échelle laboratoire. Pour cela, des analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées. Il s'agit d'une technique de caractérisation visant à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour un profil de température et une atmosphère donnés. L'ATG peut s'employer par exemple pour détecter la décomposition d'un polymère, l'absorption ou la désorption d'humidité et l'oxydation. Cependant, les transformations sans variation de masse comme la fusion et la cristallisation ne peuvent être visibles, il est donc utile de coupler l'ATG à d'autres analyses thermiques comme la DSC (Differential Scanning Calorimetry) et l'ATD (Analyse Thermique Différentielle). Toutes ces analyses thermiques peuvent être réalisées en mode dynamique ou isotherme. L'appareil d'ATG est composé d'une enceinte étanche (où est placé l'échantillon dans un creuset en alumine), d'un four, d'une microbalance et d'un thermocouple. La microbalance est protégée de l'atmosphère de l'enceinte par un gaz inerte (azote ou argon). Les essais sont réalisés sur l'appareil NETZSCH STA 409 P équipé

d'un creuset TG gros volume en alumine d'une capacité de 3,4 mL. Cet équipement permet d'analyser une masse plus importante d'échantillon par rapport à un creuset TG standard, pouvant amener une meilleure représentativité du comportement thermique. La NETZSCH STA 409 P est utilisée exclusivement pour la caractérisation des fibres de carbone et du char.

### **Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La DSC est une technique d'analyse thermique mesurant le flux de chaleur différentiel entre un échantillon et une référence inerte, soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement. Elle est très utilisée pour la caractérisation des polymères afin d'obtenir les températures de transition vitreuse et de fusion. Le dispositif d'analyse est constitué d'une enceinte inerte où la température est régulée, d'un thermocouple et de deux creusets, l'un contenant l'échantillon à étudier et l'autre la référence. Ces creusets sont chauffés à la même température de consigne et la différence de puissance fournie pour atteindre la consigne est mesurée. La DSC détermine alors la proportion de chaleur absorbée ou libérée au cours d'un changement de phase. L'appareil utilisé est la TG-DSC 111 de SETARAM, permettant une mesure simultanée de la variation de masse et de la variation d'énergie. Il est possible de coupler, si nécessaire, un générateur d'humidité contrôlée WETSYS SETARAM pour simuler la présence de vapeur d'eau dans le procédé de vapo-thermolyse. Ce générateur est lié à l'une des entrées du four et fournit de l'azote humide à 50 %HR à 40 °C avec un débit de 3 L h<sup>-1</sup>. Les tests DSC sont tous réalisés en mode isotherme.

### **Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'Analyse thermique différentielle (ATD) mesure la différence de température entre un échantillon et une référence tous deux soumis à la même puissance de chauffe. Grâce à cette mesure il est possible, par traitement de données, de remonter au flux de chaleur. La DSC reste toutefois plus précise pour l'obtention de ce dernier paramètre car elle mesure directement la différence d'énergie. Les tests sont effectués sur la Tg-ATD 92 de SETARAM qui mesure simultanément la variation de masse et la variation de température associée. L'appareil peut également être couplé au générateur d'humidité WETSYS SETARAM. Les ATD sont réalisées en mode dynamique.

## **2.4 Dispositifs expérimentaux d'analyses du solide sortant**

Le solide sortant après recyclage thermique est étudié afin de quantifier l'efficacité du recyclage et son impact sur la fibre de carbone. Le rendement de l'essai est d'abord calculé pour déterminer le pourcentage de matrice dégradée. Un pourcentage minimum est nécessaire pour pouvoir séparer les fibres entre elles. S'il est possible de les extraire, leur morphologie, propriétés physico-chimiques et propriétés mécaniques seront caractérisées. Ces analyses permettront de déterminer l'impact des conditions de recyclage sur les propriétés de la fibre et également de savoir si elle peut être réutilisée dans une nouvelle formulation.

### **2.4.1 Évaluation de la dégradation du composite**

#### **Rendement du traitement thermique**

Le rendement du traitement thermique des composites est un facteur d'évaluation de la qualité de recyclage. En effet, la dégradation complète de la matrice est essentielle en vue d'une bonne réutilisation de la fibre de carbone recyclée. Si cette condition optimale n'est pas atteinte, on observe en sortie un « résidu solide » composé de matrice (sous sa forme chimique initiale ou partiellement décomposée) et de fibre de carbone. La perte de masse est



calculée selon l'Equation 2.2 grâce à la masse du composite avant recyclage et du solide en sortie :

$$perte\ de\ masse = \frac{m_c - m_r}{m_c} \times 100 \quad (2.2)$$

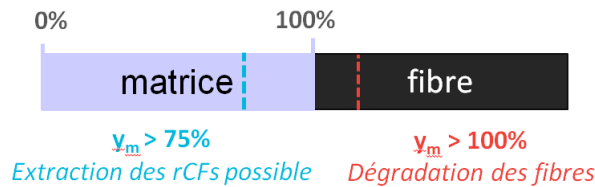
Avec :  $m_c$  la masse du composite initial (g),  $m_r$  la masse finale du résidu solide ou fibres (g)

Afin de pouvoir comparer le recyclage de composites de différentes natures, la proportion de matrice initiale au sein du composite doit être prise en compte. Il faut alors déterminer le taux de dégradation de la matrice  $y_m$  grâce à l'Equation 2.3 suivante :

$$y_m = \frac{m_c - m_r}{m_m} \quad (2.3)$$

Avec :  $m_m$  la masse de matrice initiale exprimée par  $m_m = m_c \times W_m$  où  $W_m$  est le taux massique de matrice théorique ou déterminé par dégradation chimique (%)

Un taux de dégradation de matrice supérieur à 75 % est nécessaire afin de pouvoir séparer les monofilaments de fibres de carbone. En outre, plus ce taux est proche de 100 %, plus la dégradation est complète et au-delà de 100 %, la fibre de carbone est supposée comme illustrée en Figure 2.9. A noter que la présence des chars n'est pas décomptée du taux  $y_m$ .



**Figure 2.9** – Interprétation théorique du taux  $y_m$

## 2.4.2 Analyses structurales et morphologiques

### Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie qui permet de mettre en évidence la morphologie et la texture des solides analysés. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Pour cela un faisceau d'électrons est projeté sur la surface de l'échantillon. L'interaction entre ce faisceau et l'échantillon va générer des électrons secondaires. L'intensité du signal électrique généré dépend de la nature du matériau au point d'impact et de la topographie. Le balayage du faisceau d'électron sur l'échantillon permet d'obtenir sa cartographie. L'observation de la surface des fibres de carbone a été réalisée avec un microscope électronique à balayage de table Hitashi TM3030+ et les MEB environnementaux XL30 ESEM FEG de Philips et Nova NanoSEM450 de Thermo Fisher Scientific (pour les fibres traitées à la nanocellulose). Les analyses sont réalisées entre 5 kV et 15 kV selon le type d'appareil et en mode de détection des électrons secondaires. Les résolutions maximales appliquées aux matériaux étudiés sont de  $\times 2500$  pour le MEB de table et  $\times 6000$  pour les MEB environnementaux. L'analyse MEB permet de détecter les résidus de matrice présents en surface de la fibre de carbone ou bien des défauts ou traces de dégradation. Ces derniers peuvent être des trous ou bien des rainures. Les clichés MEB sont traités par le logiciel d'analyse d'image Image J afin de déterminer le diamètre moyen des fibres. Une micro analyse chimique à la surface des fibres a pu être réalisée en spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie (EDS) via l'équipement NORAN System 7 de Thermo Fischer Scientific associé au MEB de table TM3030+.

### Détermination de la densité de fibre par pycnométrie hélium

Les fibres de carbone sont naturellement des matériaux à très faible densité permettant de formuler des composites très légers. Il est important d'évaluer si les paramètres opératoires de recyclage modifient les propriétés structurales de la fibre. Un changement de densité peut traduire par exemple une attaque de la fibre révélant des porosités jusque-là fermées ou alors une modification chimique de la surface dans le cas d'une oxydation. La masse volumique  $\rho$  des fibres de carbone peut être déterminée grâce à un pycnomètre à hélium. Cet équipement permet de mesurer de façon précise le volume d'un échantillon solide. Pour cela un gaz (hélium) est injecté dans l'enceinte de référence, puis il est détendu dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon de masse connue. La comparaison du changement de pression entre les deux enceintes permet de déterminer le volume de l'échantillon et ainsi la masse volumique. Cette méthode est bien adaptée à l'analyse des poudres ou bien des matériaux poreux. A noter cependant qu'elle ne peut pas prendre en compte les porosités fermées. La mesure se fait sur l'appareil AccuPyc II 1340® de chez Micromeritics. Trois cycles de mesure sont effectués par échantillon à 23 °C et 19,6 psi (135 kPa). Chaque cycle comprend 25 purges suivies de 25 mesures. En fonction de la quantité de fibres disponible la cellule de 10 ml ou 1 ml est utilisée.

### 2.4.3 Analyse des propriétés mécaniques des rCFs

#### Principe de l'essai de traction sur monofilaments

Les propriétés mécaniques des fibres de carbone avant et après recyclage sont déterminées grâce à des essais de traction sur monofilament suivant la norme ISO 11566. Cet essai consiste à soumettre un filament unitaire de fibre de carbone à un effort de traction à vitesse constante jusqu'à rupture. La courbe force-déplacement obtenue permet d'en déduire la résistance en traction de l'éprouvette, c'est-à-dire la contrainte maximale que supporte le monofilament durant l'essai. La machine de traction utilisée est INSTRON 5942 équipée d'un capteur de force de 5 N. Le placement du monofilament dans les mors de la machine de traction étant délicat, la norme ISO11566 préconise d'utiliser un cadre en papier carton comme support de l'échantillon à tester. Pour cela, le filament de fibre de carbone est collé à chacune de ses extrémités au cadre papier à l'aide d'une colle instantanée (cyanoacrylate Loctite 409). La longueur utile des éprouvettes est de 25 mm (Figure 2.10). Une fois l'éprouvette placée entre les mors, les côtés du cadre papier sont coupés afin de libérer le filament. L'essai de traction est réalisé jusqu'à rupture de l'échantillon à une vitesse de 1 mm min<sup>-1</sup>. Les essais sont réalisés pour une population minimale de 25 éprouvettes.

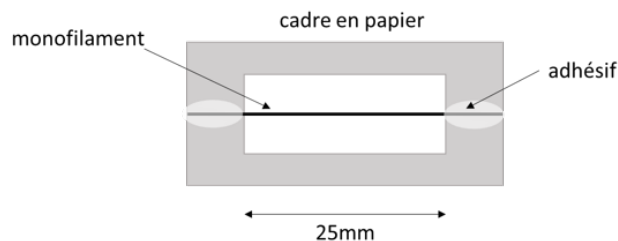


Figure 2.10 – Schéma de l'éprouvette de l'essai de traction sur monofilament

#### Traitement des données

La contrainte à la rupture  $\sigma_r$  d'un essai de traction, ou communément appelé résistance en traction, caractérise la pression maximale (en MPa) que le matériau peut supporter avant sa

---

rupture. Elle peut être déterminée grâce à l'aire de la section transversale ainsi que la force mesurée par le dynamomètre de l'appareil par l'Equation (2.4) :

$$\sigma_r = \frac{F_{max}}{S} \quad (2.4)$$

Avec :  $F_{max}$  la force maximale enregistrée (N) et  $S$  l'aire de la section ( $\text{mm}^2$ )

Si l'on considère une fibre de carbone comme une éprouvette de type cylindrique, l'aire de la section transversale est dépendante du diamètre de la fibre  $\varnothing$  et s'exprime par :

$$S = \frac{\pi \varnothing^2}{4} \quad (2.5)$$

La valeur du diamètre peut être mesurée par microscopie électronique à balayage. Pour chaque condition de traitement, la moyenne des essais ainsi que l'écart type et la variance sont calculés. L'écart type exprime la dispersion des données. Néanmoins, les fibres de carbone sont des matériaux à rupture fragile et la caractérisation expérimentale de leurs propriétés mécaniques est connue pour être difficile. En effet, leurs très petites sections efficaces, leurs variations morphologiques (géométrie, défauts et résidus) ou simplement le caractère aléatoire de l'échantillonnage affectent directement la détermination de la résistance en traction (J. YAO et al., 2008). Les écart-types attendus sont importants. La représentation de la résistance de telles fibres nécessite une approche statistique. Afin de compléter les résultats de l'Equation 2.4, les données mécaniques ont également été traitées en utilisant un intervalle de confiance découlant de la loi de Student et l'analyse de Weibull.

L'intervalle de confiance permet d'évaluer la zone d'incertitude d'une valeur attribuable à un échantillon mesurée par un procédé aléatoire. Cet indicateur définit une marge d'erreur entre les résultats d'un échantillonnage et d'un relevé exhaustif de la population totale. Il peut être calculé connaissant la moyenne et la variance dans l'échantillonnage. L'écriture générique de l'intervalle de confiance est (DELMAS, 2010) :

$$I_c = \left[ \mu - t_{1-\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad ; \quad \mu + t_{1-\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}} \right] \quad (2.6)$$

Avec :  $\mu$  l'espérance;  $t$  le quantile;  $s$  l'écart type;  $\alpha$  facteur de risque et  $n$  le nombre d'échantillon

Prenons un facteur de risque  $\alpha = 5\%$ , le niveau de confiance défini par  $1 - \alpha$  est de 95%, c'est-à-dire que l'encadrement donné par l'intervalle est correct 95 fois sur 100. Le quantile  $t$  d'ordre  $1 - \alpha/2$  de la loi de Student à  $(n - 1)$  degrés de liberté est déterminé selon une table de Student présentée en Annexe C. Pour une série de  $n = 25$  et pour un niveau de confiance de 95%, l'intervalle de confiance s'écrit :

$$I_c = \left[ \mu - 2,06 \frac{s}{\sqrt{n}} \quad ; \quad \mu + 2,06 \frac{s}{\sqrt{n}} \right] \quad (2.7)$$

Cet intervalle est valable si les 25 mesures ont été réalisées avec succès. Dans le cas où les éprouvettes viennent à casser pendant la mise en place de l'échantillon ou alors si l'éprouvette est exclue (rupture dans les mors, double monofilaments, etc.), il faudra recalculer l'intervalle de confiance avec le quantile  $t$  correspondant.

La fonction statistique la plus utilisée pour représenter la résistance des fibres fragiles est la distribution de Weibull (ISLAM et al., 2019). Dans ce modèle, on suppose que la fibre est constituée de maillons ayant chacun leur propre résistance en traction. La rupture de la fibre intervient quand le maillon le plus faible se rompt. Pour chacun de ces maillons, il existe une probabilité de rupture. La distribution de Weibull y associe une densité de probabilité. Selon

le type de données mécaniques des fibres, les auteurs peuvent choisir entre une distribution de Weibull générique à 3 paramètres ou une distribution spécifique à 2 paramètres obtenue en fixant la valeur de l'un des paramètres. Dans notre cas, en supposant la contrainte en traction dans la fibre uniforme, la loi de Weibull à deux paramètres s'écrit de la façon suivante :

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left\{ -\frac{L}{L_0} \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (2.8)$$

Avec :  $P(\sigma)$  la probabilité de rupture ;  $L$  la distance entre les mors (mm) ;  $L_0$  la distance initiale des fibres (mm) ;  $\sigma_0$  facteur d'échelle (MPa) ;  $m$  le module de Weibull (sans unité)

Le facteur d'échelle traduit le niveau de contrainte pour lequel la probabilité de rupture est de 63% (HARIKRISHNAN et al., 2018) et le module de Weibull caractérise la dispersion des défauts pour un matériau donné. Plus ce dernier est grand, plus la disparité des défauts et par conséquent des contraintes d'activation sont faibles. La longueur entre les mors choisie pour les tests monofilament est importante dans la mesure où la résistance moyenne tend à diminuer quand cette longueur augmente (PADGETT et al., 1995). Ceci résultant du fait que les fibres longues ont un plus grand nombre de défauts que les fibres courtes et de meilleures chances de rupture générée par un défaut critique. Néanmoins, dans notre analyse la longueur utile des éprouvettes est fixée à 25 mm. Dans le cas d'une distance entre les mors fixe, l'Equation 2.8 s'écrit (IBRAHIM et al., 2018) :

$$P(\sigma) = 1 - \exp \left\{ -\left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad (2.9)$$

Le réarrangement de cette distribution de Weibull donne :

$$\ln \left( \ln \frac{1}{1-P} \right) = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (2.10)$$

En supposant que le matériau obéit à une loi de Weibull, il est possible de déterminer le paramètre de Weibull  $m$  et le facteur d'échelle  $\sigma_0$  en traçant la courbe supposée linéaire  $\ln(-\ln(1-P))$  en fonction de  $\ln(\sigma)$ . La probabilité de rupture peut être calculée simplement grâce à l'approximation de Bernard couramment utilisée dans les distributions de Weibull appliquées aux renforts fibreux unitaires :

$$P = \frac{i - 0,3}{N + 0,4} \quad (2.11)$$

Avec :  $N$  le nombre d'éprouvettes ;  $i$  le numéro de l'échantillon à avoir la  $i$ ème plus petite contrainte à rupture.

### Evaluation de la qualité mécanique des fibres recyclées

En complément des résultats mécaniques et de leurs traitements statistiques, l'évaluation de la qualité des fibres recyclées en vue de leur réutilisation est exprimée par l'indice de Conservation de la Résistance Mécanique (indice CRM). Il est calculé en se basant sur la valeur fournisseur de la résistance mécanique des fibres vierges par l'équation suivante :

$$\text{indice CRM} = \frac{\sigma_r \text{ mesurée}}{R_m \text{ référence}} \times 100 \quad (2.12)$$

Avec :  $R_m \text{ référence}$  la valeur de la résistance mécanique en traction donnée par le fournisseur de 4900 MPa pour les fibres T700 et 3530 MPa pour les fibres T300 (Annexe B) ;  $\sigma_r \text{ mesurée}$  la contrainte à rupture des fibres recyclées déterminée par l'essai de traction sur monofilament (MPa).

---

Plus l'indice CRM est proche de 100%, plus la fibre recyclée conserve ses propriétés mécaniques. L'indice CRM et le taux de dégradation de matrice  $y_m$  sont les deux indicateurs complémentaires dans l'expression de la réussite du recyclage des composites.

## 2.5 Matériaux et techniques de caractérisation associés aux voies de valorisation des rCFs

Deux voies alternatives de valorisation des fibres de carbones recyclées ont été envisagées. Elles reposent toutes les deux sur l'hybridation des rCFs avec un renfort biosourcé macro ou nano. La première solution envisagée passe par l'emploi de microfibrilles de cellulose comme revêtement de surface de la fibre de carbone recyclée. Le but est de remplacer l'ensimage perdu lors du traitement thermique et de compenser la perte des propriétés mécaniques. Une homogénéisation de la surface de la fibre de carbone peut également être espérée selon le type et la concentration de nanocellulose. La deuxième solution est l'intégration de fibres de carbone recyclées au sein d'un composite à fibre de jute afin d'obtenir un composite hybride aux propriétés équilibrées et à impact environnemental réduit. Les matériaux et méthodes de caractérisation pour chaque solution de réutilisation des fibres de carbone sont décrits ci-dessous.

### 2.5.1 Revêtement par dépôt de nanocellulose sur la surface des fibres de carbone recyclées

#### Matériaux utilisés

Les microfibrilles de cellulose (MFC) destinées au traitement de surface des fibres de carbone recyclées ont été fournies par l'EMPA -Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche (Suisse). La cellulose est extraite à partir de pulpe de bois tendre blanchie. Les MFCs sont ensuite isolées de cette pulpe grâce à un procédé de déstructuration mécanique à haut cisaillement dans l'eau (ZIMMERMANN et al., 2010). On obtient alors une suspension aqueuse, sous forme de gel, constituée d'un réseau de fibrilles interconnectées de diamètres de l'ordre du nanomètre. La concentration de MFCs est de 1,4 wt.% à 1,5 wt.%. Deux types de gel sont employés, un gel de MFCs non traitées et un gel de MFCs traitées au TEMPO. Pour la réalisation de ce dernier, le TEMPO et une solution aqueuse de NaBr sont ajoutés à la cellulose (extraite de la pulpe de bois) à des concentrations respectives de 0,1 mmol et 1,0 mmol par gramme de cellulose. Après ajustement du pH par une solution de NaOH, le tout est rincé et désintégré mécaniquement pour obtenir la suspension de MFCs oxydées au TEMPO.

Les fibres de carbone recyclées sont issues de la vapo-thermolyse du composite PA6 avec une perte mécanique significative (indice CRM 65%). Ce sont des fibres T700, arrangées sous forme aléatoire.

#### Dépôt de la nanocellulose

La méthode de revêtement par la nanocellulose des fibres recyclées est une adaptation du protocole décrit par B.E.B Uribe (URIBE et al., 2017a). Un prélèvement de fibre est choisi et est plongé dans une solution d'eau distillée et de gel de MFCs à des taux de nanocellulose de 1,3 wt.% à 8 wt.% par rapport au poids de la fibre. Afin d'imprégner toutes les fibres, l'ensemble est mélangé précautionneusement pendant quelques minutes puis laissé au repos pour une durée de 15 min à température ambiante. La solution contenant les fibres est séchée à l'étuve à 100 °C pendant 6 h pour évaporer toute l'eau.

### Caractérisation des fibres traitées

En complément des caractérisations des fibres décrites, en section 2.4.2 et 2.4.3 (MEB et traction sur monofilament), les propriétés physico-chimiques des rCF traitées à la MFC sont évaluées via les analyses suivantes :

- **IRTF à transmission**

Suivant la même technique, décrite précédemment, l'appareil IRTF8400S de Shimadzu est employé pour mettre en évidence le dépôt de microfibrilles de cellulose sur les fibres. Etant donné le format des échantillons, le mode en transmission est choisi. Pour cela les rCFs traitées sont finement découpées. Elles sont ensuite mélangées et broyées dans un mortier contenant une petite quantité de poudre de bromure de potassium. Le tout est ensuite pressé afin d'obtenir une pastille d'environ 1 mm d'épaisseur. Le spectre est alors obtenu avec un minimum de 32 acquisitions de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

- **Gravimétrie d'adsorption de vapeur (DVS)**

La gravimétrie d'adsorption de vapeur (ou DVS pour Dynamic Vapour Sorption) est une analyse permettant de déterminer l'affinité d'un matériau avec la vapeur d'eau ou la vapeur d'un solvant organique. Cette technique dynamique mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la pression de vapeur du solvant. Pour cela l'échantillon est exposé à une série de paliers à différents niveaux de pression de vapeur, appelé également humidité relative. Le changement de masse en fonction du temps est enregistré tout au long de l'essai, donnant lieu à la détermination du coefficient de diffusion par la seconde loi de Fick. La masse de l'échantillon doit atteindre l'équilibre afin de passer au palier de vapeur suivant. Les masses à l'équilibre de chaque palier permettent de générer les isothermes de sorption de l'eau. Ces isothermes représentent la quantité d'eau adsorbée dans l'échantillon en fonction de l'humidité relative (HR), à une température fixée. Elles peuvent être divisées en deux parties : la sorption (augmentation de HR) et la désorption (diminution de HR). La sorption inclut l'adsorption, les molécules du liquide se fixent à la surface, et l'absorption où les molécules du liquide s'incorporent dans le volume de l'échantillon. La différence entre les deux parties des isothermes donne l'hystérésis, permettant de tirer des informations sur les mécanismes de sorption et la porosité du matériau. L'appareil utilisé est l'équipement DVS de SMS (Surface Measurement Systems) avec une plage de température possible de  $20\text{ °C}$  à  $45\text{ °C}$ . Il est constitué d'une microbalance de type Cahn placée dans une enceinte régulée thermiquement. Avant le lancement de l'essai, les taux de vapeur, la température et les temps minimum et maximum de palier souhaités sont renseignés. La référence et l'échantillon à analyser sont ensuite balayés par un mélange d'azote sec et d'azote saturé en vapeur d'eau dans les proportions souhaitées. L'humidité relative, ainsi que la température sont contrôlées en continu. La microbalance, protégée par un flux de gaz sec, mesure la masse de la référence et de l'échantillon tout au long de l'essai. Pour ces analyses, la température est fixée à  $20\text{ °C}$ , le débit de gaz à  $500\text{ sccm}$  (standard cubic centimeters per minute) et le pas d'humidité relative à  $10\%$ , de  $0\%$  à  $90\%$ . Les résultats sont donnés en termes de teneur en eau à l'équilibre (Equation 2.13) en fonction de l'humidité relative. La masse sèche est la masse obtenue à  $0\%$  d'HR avant de débiter la procédure de sorption.

$$X(\%) = \frac{m_{\text{eau dans le produit}}}{m_{\text{produit sec}}} \quad (2.13)$$

### 2.5.2 Formulation de composite hybride rCF/jute

Deux composites ont été mis en œuvre, un composite hybride rCF-jute/PA6 et à titre de comparaison un composite jute/PA6. La matrice et les renforts constituant les composites sont disposés en empilement de séquence et consolidés par thermocompression à cycle rapide. Les deux composites ont ensuite été caractérisés par des essais de traction uniaxiale et de flexion 3 points afin d'évaluer l'impact du remplacement d'une partie des fibres de jute par des fibres de carbone recyclées.

---

## Choix des matériaux

Le choix des matériaux du composite hybride a été orienté vers des applications non-structurelles appliquées au domaine automobile. Pour cela, une matrice thermoplastique PA6 a été choisie pour sa facilité de mise en œuvre, son coût et ses propriétés mécaniques adaptées aux moyennes contraintes. Comme vu précédemment, ce polymère a une température de fusion de 220 °C. Cette matrice se présente sous forme de film de couleur verte d'une épaisseur de 1 µm fourni par RICHMOND AEROVAC (fiche technique en Annexe B). La réalisation des matériaux hybrides étant initialement prévue au Brésil, le choix du renfort naturel a été orienté vers une plante adaptée aux régions tropicales : le jute. La culture du jute au Brésil, depuis son implantation au XX<sup>e</sup> siècle, présente une part de marché mondiale importante et a également contribué aux enjeux historiques du développement socio-économique de la région nord du pays (MARQUES et al., 2019). Le renfort de fibres de jute est organisé en tissu sergé d'un grammage de 330 g m<sup>-2</sup>. Des analyses thermogravimétriques réalisées sur ce tissu montrent un début de dégradation à partir de 250 °C. Les fibres de carbone ont été récupérées après recyclage des composites à matrice PA12 présenté précédemment. Un traitement de vapo-thermolyse à une température moyenne de 550 °C pendant 1 h avec un débit d'azote et de vapeur d'eau respectif de 10 L min<sup>-1</sup> et 100 g h<sup>-1</sup> a été effectué. Les fibres recyclées ont un indice CRM > 90 % et se présentent sous forme de morceaux de tissus sergé de dimensions 9 × 5 cm. Ces fibres ont été déposées sur les tissus de jute (Figure 2.11), la rugosité de ces derniers permettant une légère adhésion mécanique entre les deux renforts. La matrice PA6 et les fibres de jute ayant un caractère hydrophile, tous les matériaux sont conditionnés 3 h à 110 °C avant la formulation.



**Figure 2.11** – Association des deux renforts (tissus de jute et rCF) pour la formulation du composite hybride à matrice PA6

D'autres formulations hybrides jute/rCF/PEHD et jute/rCF/PP ont été préliminairement étudiés afin de comparer différentes architectures et longueur de rCF, ainsi que différentes séquences d'empilement. Le détail de cette pré-étude est disponible en Annexe D. Les composites rCF-jute à matrice Polyéthylène Haute Densité (PEHD) formulés seront utilisés comme matériaux pour les travaux sur le second recyclage des fibres de carbone et l'analyse de cycle de vie. Les résultats de cette pré-étude ont prouvés que, conformément à la littérature, plus la fibre est longue et conserve son architecture originelle, plus les propriétés mécaniques du composite seront élevées. En pratique, la meilleure façon d'associer les deux renforts est de déposer les rCF directement sur le tissu.



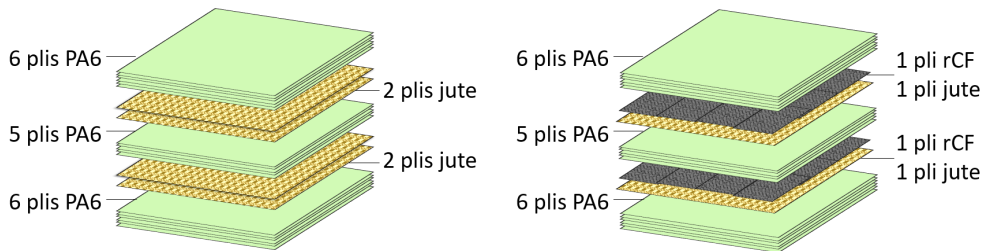
### Séquence d'empilement des composites jute/PA6 et rCF-jute/PA6

L'objectif de la formulation hybride est le remplacement, à proportion égale, de tissus de jute par des fibres de carbone recyclées pour un taux massique de matrice inchangée. L'assemblage des composites se fait par *stacking* c'est-à-dire en empilement alterné de plis de renfort et de matrice. Le nombre de plis de renforts dépend du taux volumique de fibre souhaité et de l'épaisseur du moule. La valeur théorique du taux volumique de fibre du composite jute/PA6 a été fixée à 42 %. Pour le composite hybride rCF-jute/PA6, les taux volumiques théoriques de carbone et de jute ont été fixés respectivement à 14 % et 28 % pour pouvoir comparer les résultats à la littérature (KUREEMUN et al., 2018). Le nombre de plis associés à chaque renfort est alors calculé par l'équation suivante :

$$n_f = \frac{V_f \times M_s}{\rho_f \times e} \quad (2.14)$$

Avec :  $V_f$  le volume souhaité de fibres (%),  $M_s$  masse surfacique ou grammage ( $\text{g m}^{-2}$ ),  $\rho_f$  masse volumique ( $\text{g cm}^{-3}$ ) de la fibre et  $e$  l'épaisseur de la plaque visée (2 mm)

Les nombres de plis calculés sont alors de : 4 plis de jute pour le composite jute/PA6, 2 plis de jute et 2 plis de carbone pour le composite hybride rCF-jute/PA6. Des plis de matrices ont été ajoutés de sorte à obtenir un taux massique de renfort de 39 % pour les deux composites. Le détail des séquences d'empilement est illustré en Figure 2.12.



**Figure 2.12** – Séquence d'empilement du composite jute et du composite hybride rCF/jute

### Procédé de mise en œuvre des composites

Les séquences d'empilement ont été mises en forme par thermocompression sur le pilote EDyCO (Elaboration Dynamique de Composites Organiques) de l'Institut Clément Ader de l'IMT Mines Albi. Ce pilote permet de chauffer et de compresser le matériau de façon simultanée grâce à un système de chauffage par induction électromagnétique (technologie 3iTech® développée par Roctool). Des circuits de refroidissement à eau sont placés au plus proche de la surface du moule engendrant un abaissement rapide de la température. Ces dispositifs permettent de travailler à des vitesses de chauffe et de refroidissement élevées (de l'ordre de  $50\text{ °C min}^{-1}$ ), limitant les problèmes d'inertie thermique et réduisant de manière significative le temps de mise en œuvre. Ainsi, il a été possible de choisir une matrice PA6 malgré une température de fusion élevée vis-à-vis des températures limites d'utilisation des fibres naturelles. La presse est dotée d'une capacité de 1000 kN et les dimensions du moule choisi sont de  $300 \times 300 \times 2$  mm.

Les conditions opératoires de mise en œuvre, le temps, la température et la pression, dépendent de la nature de la matrice et de la température de début de dégradation des fibres. Le cycle de mise en œuvre est le suivant : le moule est chauffé à  $47\text{ °C min}^{-1}$  jusqu'à une température maximale de  $240\text{ °C}$  (supérieure à la température de fusion du PA6). Une pression de 450 kN est appliquée durant un temps de palier très court de 5 min de façon à éviter la dégradation des fibres de jute. Le refroidissement du moule s'effectue ensuite à une vitesse de  $42\text{ °C min}^{-1}$ .



---

## Caractérisations mécaniques des composites jute/PA6 et rCF-jute/PA6

### • Essai de traction uniaxiale

Les essais de traction sont réalisés selon les normes ASTM D3039 et ISO 527. Pour cela, des éprouvettes à talons ont été fabriquées aux dimensions  $250 \times 25 \times 2$  mm, et sont illustrées en Figure 2.13. Les talons permettent d'éviter le glissement et la rupture des éprouvettes entre les mors de la machine d'essai. Ils sont réalisés à partir de pré imprégné verre/époxy collés aux éprouvettes de traction grâce à de la résine thermodurcissable également de type époxyde. Cinq éprouvettes ont été testées par échantillon. Les essais de traction sont réalisés sur une machine d'essais électromécaniques INSTRON 5800R équipée de mors de traction auto-serrant et d'une cellule de force de 30 kN. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à  $1 \text{ mm min}^{-1}$  jusqu'à rupture de l'éprouvette. La déformation est mesurée au moyen d'un extensomètre de petites déformations, à une longueur de jauge de 12,5 mm. Les résultats de l'essai de traction permettent de tracer la courbe contrainte-déformation et d'obtenir la contrainte à la rupture et le module d'Young du composite.

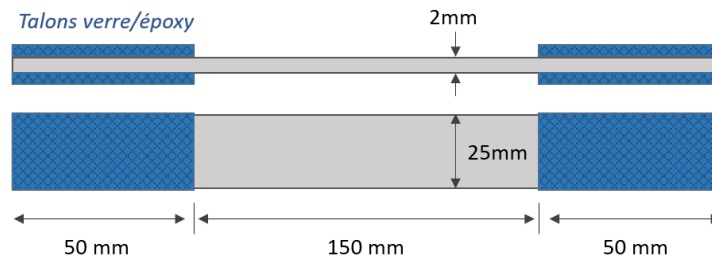


Figure 2.13 – Dimensions des éprouvettes de traction à talons

La contrainte à la rupture se calcule grâce à la même équation que pour l'essai de traction monofilament (Equation 2.4). Appliquée aux éprouvettes rectangulaires, elle devient :

$$\sigma_r = \frac{F_{max}}{l \times e} \quad (2.15)$$

Avec :  $F_{max}$  la force maximum enregistrée (N),  $l$  et  $e$  la largeur et épaisseur de l'éprouvette (mm)

Le module d'Young  $E$  (GPa) relie la contrainte  $\sigma$  (MPa) et la déformation  $\varepsilon$  (%) selon la loi de Hooke :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.16)$$

Il est associé à la pente de la courbe contrainte-déformation dans la zone élastique linéaire du matériau et s'exprime comme :

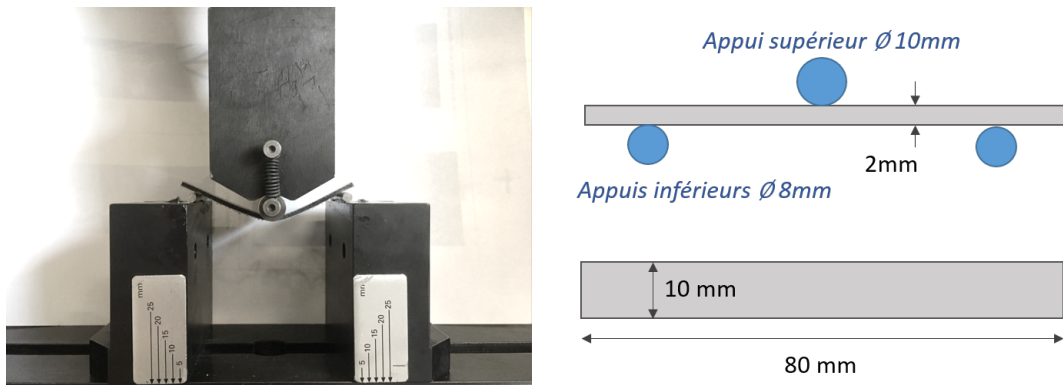
$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2.17)$$

Avec :  $\sigma_2$  la contrainte à la déformation  $\varepsilon_2 = 0,2 \%$  et  $\sigma_1$  la contrainte à la déformation  $\varepsilon_1 = 0,05 \%$ . Le domaine élastique étant défini par convention en dessous de  $0,25 \%$ .

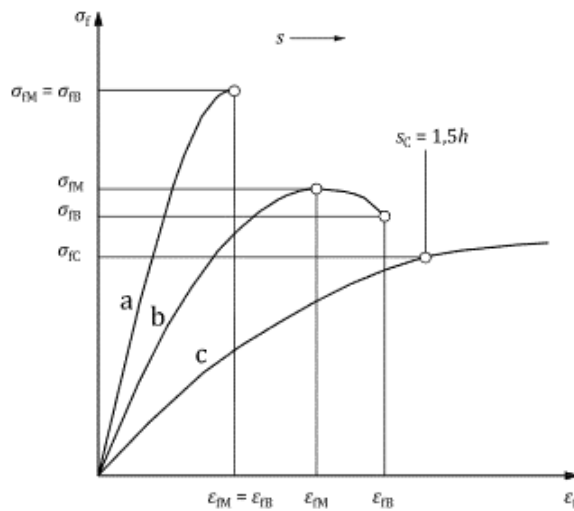
### • Essai de flexion 3 points

L'essai de flexion est réalisé en accord avec les standards de la norme ASTM 790 et de l'ISO 178. Il consiste à appliquer une charge au milieu d'une éprouvette reposant sur deux appuis simples. Les essais sont également réalisés sur la machine INSTRON 5800R, montée d'un

dispositif d'essai de flexion 3 points (Figure 2.14). La longueur et la largeur de l'éprouvette, ainsi que la distance entre les appuis et leurs diamètres sont établis selon la norme en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette. Les dimensions des éprouvettes de flexion sont de  $80 \times 10 \times 2 \text{ mm}$  pour un écartement entre les appuis (la portée) réglé à 64 mm. Les diamètres des appuis inférieurs et de l'appui supérieur sont respectivement de 8 mm et de 10 mm. La vitesse de l'essai est fixée à  $1 \text{ mm min}^{-1}$ , jusqu'à rupture ou, dans le cas où le matériau ne rompt pas, jusqu'à 3 % de déformation. La force appliquée et la déformation de l'éprouvette sont mesurées tout au long de l'essai. La courbe contrainte-déformation et les paramètres mécaniques choisis pour exprimer les propriétés en flexion sont dépendants du comportement du matériau comme décrit en Figure 2.15.



**Figure 2.14** – Dispositif d'essai de flexion 3 points et dimensions des éprouvettes de flexion



**Figure 2.15** – Courbes types de la contrainte en flexion  $\sigma_f$  par rapport à la déformation en flexion  $\varepsilon_f$  et la flèche  $s$  (extrait de l'ISO 178). Courbe a : éprouvette avec rupture avant le seuil d'écoulement. Courbe b : éprouvette présentant un maximum puis une rupture avant la flèche conventionnelle  $s_c$ . Courbe c : éprouvette ne présentant ni maximum ni rupture avant la flèche conventionnelle  $s_c$

---

La contrainte de flexion choisie à partir du profil des courbes s'exprime comme :

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2le^2} \quad (2.18)$$

Avec :  $F$  la charge appliquée (N),  $L$  la portée (mm),  $l$  et  $e$  la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette (mm)

La déformation est calculée par rapport à la flèche,  $s$ , sous charge en mm. Par défaut, elle est considérée comme égale à la distance parcourue par la panne supérieure (déplacement de traverse). Elle est définie par l'équation suivante :

$$\varepsilon_f = \frac{6es}{L^2} \quad (2.19)$$

Le module d'élasticité en flexion défini par l'équation 2.20,  $E_f$ , est déterminé à partir de la courbe contrainte-déformation.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (2.20)$$

Avec :  $\sigma_{f2}$  la contrainte de flexion à la déformation  $\varepsilon_{f2} = 0,25$  % et  $\sigma_{f1}$  la contrainte de flexion à la déformation  $\varepsilon_{f1} = 0,05$  %.

## Conclusion

Ce chapitre décrit la démarche expérimentale établie au cours de ces travaux de thèse à travers la description du procédé de traitement thermique des déchets composites à recycler, de la méthodologie de caractérisation avant et après recyclage et des solutions de valorisation des fibres de carbone recyclées.

Les essais de recyclage se faisant sur un grand nombre de matériaux, les composites et les caractérisations visant à déterminer leur nature chimique (IRTF et dégradation chimique) et leur comportement thermique (ATG/ATD/DSC) ont été définis en premier lieu. Les résultats de ces analyses feront l'objet du chapitre suivant. Le pilote de recherche instrumenté de thermolyse PRITHERM et les caractérisations structurales (pycnométrie He, MEB) et mécaniques (traction sur monofilament) des solides sortants ont été présentés. L'ensemble de ces analyses ont pour but d'évaluer l'efficacité du procédé thermique de recyclage sur la dégradation complète de toutes les catégories de matrices organiques et la conservation des propriétés mécaniques des fibres de carbone.

Deux voies alternatives de valorisation des fibres recyclées ont été étudiées en collaboration avec l'UFSCar Sorocaba. Celles-ci reposent toutes les deux sur l'hybridation des rCFs avec un renfort naturel nano ou macro. La première solution de valorisation repose sur le revêtement de surface par des microfibrilles de cellulose (échelle nano). La deuxième étudie l'impact de l'intégration de rCF au sein d'un composite biosourcé afin de former un composite hybride (échelle macro). Les caractérisations des propriétés physico-chimiques (IRTF en transmission, DVS) des fibres traitées à la nanocellulose ainsi que les essais mécaniques (traction, flexion) appliqués aux composites hybrides rCF-jute ont été présentées. Les résultats de ces analyses permettront d'estimer la faisabilité de ces voies de valorisation et de les comparer aux solutions classiques de composites à renfort 100 % fibres recyclées.

## Chapitre 3

# Caractérisation des matières premières et étude thermogravimétrique à l'échelle laboratoire

Introduction . . . . .	72
3.1 Caractérisation chimique des déchets composites . . . . .	72
3.1.1 Identification des liaisons chimiques des matrices polymères . . . . .	72
3.1.2 Taux de matrice dans les composites . . . . .	73
3.2 Evaluation du comportement thermique des composites . . . . .	74
3.3 Cinétique de dégradation du PEEK en conditions de pyrolyse et vapo-thermolyse . . . . .	76
3.4 Influence de l'atmosphère de traitement sur le composite PEEK . . . . .	80
3.4.1 Analyses thermiques en mode dynamique . . . . .	80
3.4.2 Analyse thermique en mode isotherme . . . . .	85
Conclusion . . . . .	87

---

## Introduction

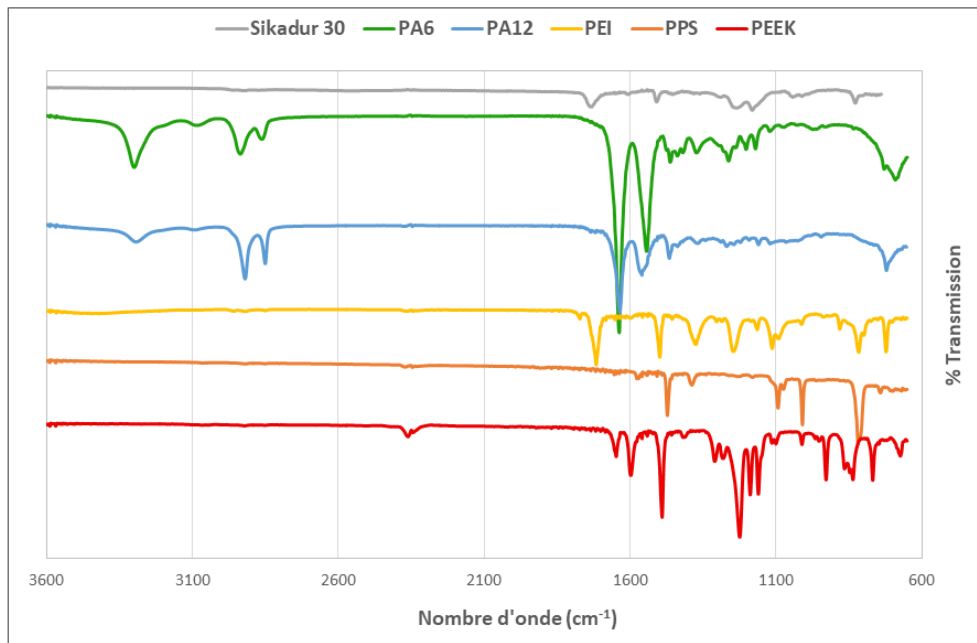
Dans ce chapitre l'accent est porté sur la caractérisation des composites étudiés au cours des travaux liés au recyclage. Tout d'abord, le but est de décrire ces « déchets » composites à la fois en regard de leur composition chimique et de la distribution matrice/renfort. En effet, le taux de fibres de carbone dans un composite est une information nécessaire pour évaluer la performance du procédé de recyclage. En complément, ce procédé étant thermochimique, une étude préliminaire permettant de caractériser le comportement thermique des composites, mais aussi des fibres vierges est nécessaire pour appréhender les essais à l'échelle pilote. Parmi les composites étudiés, une attention particulière est portée aux composites à matrice PEEK. Cette matrice thermostable, rend toutes applications de procédés thermiques plus complexes et difficilement adaptables aux températures modérées appliquées habituellement. Une étude préliminaire plus poussée à l'échelle laboratoire est développée dans ce travail, constituant une base avant la mise en œuvre du procédé à l'échelle pilote.

## 3.1 Caractérisation chimique des déchets composites

### 3.1.1 Identification des liaisons chimiques des matrices polymères

Les matériaux à recycler ont été caractérisés par IRTF, dans le but d'identifier les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques caractéristiques de chaque polymère. Cette technique a permis également de relever les liaisons peu stables et plus susceptibles de se briser lors du traitement thermique. A la lecture des formules chimiques des différentes matrices polymères, présentées en Chapitre 2, des groupes fonctionnels caractéristiques ont été mis en évidence (cétone, éther, amine, etc.). Des traces de ces derniers peuvent être trouvées dans les solides et char résiduels récupérés après traitement. Ainsi, les spectres IR des matériaux avant et après recyclage peuvent aider à déterminer les sous-produits de dégradation des polymères constitutifs de la matrice. Les analyses ont été réalisées avec le module ATR. L'attribution des bandes aux fonctions caractéristiques des matrices est effectuée à l'aide de la littérature (ALPERT, 2012), (MOHAMED et al., 2017). Les spectres infrarouge des échantillons des différents composites sont présentés en Figure 3.1, la description des spectres est développée par type de liaisons.

- Les vibrations d'élongation des liaisons  $N - H$  de l'amine secondaire, caractéristiques des composites PA6, PA12 et PEI (imide), sont visibles à  $3300\text{ cm}^{-1}$  pour les polyamides et en très faible intensité à  $3450\text{ cm}^{-1}$  pour le PEI. Les vibrations de déformation de la liaison  $N - H$  du groupe amide du PA6 et PA12 sont visibles entre  $1640\text{ cm}^{-1}$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Les liaisons  $C - N$  sont caractérisées par les bandes entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  et plus précisément pour le composite PEI aux nombres d'onde  $1113\text{ cm}^{-1}$  et  $1092\text{ cm}^{-1}$  ;
- Le composite à matrice PPS est facilement identifiable grâce à la présence de l'atome de soufre. Les vibrations d'élongation de la liaison  $C - S$  sont visibles aux nombres d'onde de  $1092\text{ cm}^{-1}$  et  $1075\text{ cm}^{-1}$  (ZIMMERMAN et al., 1995) ;
- Les groupes alcanes sont présents dans tous les composites. Les bandes entre  $2840\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation des liaisons  $C - H$   $sp^3$  surtout visible pour le PA6 et PA12 à environ  $2930\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes liées à la déformation des liaisons  $C - H$  apparaissent vers  $1480\text{ cm}^{-1}$ ,  $1370\text{ cm}^{-1}$  et  $720\text{ cm}^{-1}$ . Les pics aux nombres d'onde entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  illustrent les vibrations de déformation des  $C - H$  aromatiques hors du plan pour les composites Sikadur 30, PEEK, PEI et PPS ;
- Les pics compris entre  $1312\text{ cm}^{-1}$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$  représentent les vibrations d'élongation des  $C - O$  appartenant aux groupes éther présent dans le Sikadur 30, le PEI et le PEEK ;



**Figure 3.1** – Spectre IRTF des différents composites

- La liaison  $C = O$  du groupe amide (PA6 et PA12) et imide (PEI) peut être respectivement attribuée au pic à  $1640\text{ cm}^{-1}$  et à  $1718\text{ cm}^{-1}$ . Pour le composite Sikadur 30, le pic au nombre d'onde de  $1735\text{ cm}^{-1}$  pourrait représenter la liaison  $C = O$  des groupes ester liée à la réticulation de la résine (GUPTA et al., 2004). Les groupes cétone du PEEK peuvent être associés à la vibration de la liaison  $C = O$  à  $1647\text{ cm}^{-1}$  ;
- Les liaisons  $C = C$  des cycles aromatiques à  $1508\text{ cm}^{-1}$  pour le Sikadur 30, à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  pour le PEI, à  $1471\text{ cm}^{-1}$  pour le PPS, à  $1597\text{ cm}^{-1}$  et  $1490\text{ cm}^{-1}$  pour le PEEK.

La spectroscopie IR a permis d'identifier les liaisons chimiques présentes dans les matrices. Cette méthode est qualitative, l'intensité des pics n'est pas liée au pourcentage de matrice au sein des composites. La quantification des constituants, matrice et fibre, est nécessaire.

### 3.1.2 Taux de matrice dans les composites

Les pourcentages des constituants des composites ont été déterminés par dégradation chimique selon le protocole décrit au Chapitre 2. Les taux de matrice théoriques et réels sont présentés dans le Tableau 3.1. Les taux théoriques ont été calculés via les conditions de formulation (composites fabriqués à l'Institut Clément Ader) ou bien issues des fiches techniques fournisseurs (Annexe B).

Concernant les plaques unidirectionnelles industrielles, le composite Sikadur 30 présente un taux de matrice réel de 20,25 % quasi similaire à la valeur théorique contrairement au composite PA6 qui ne contient que 35,19 % de matrice au lieu de 50 % en théorie. Cet écart s'explique par le fait qu'il s'agit de chutes de production, typiquement de fin de ligne d'imprégnation. La quantité de matrice PA6 déposée n'était donc pas conforme et certainement variable. L'écart type plus élevé sur ce matériau conforte aussi cette hypothèse. Les composites à matrice PA12, PEI, PPS et PEEK présentent un taux réel de matrice relativement proche du taux théorique avec respectivement 37,53 %, 42,52 %, 40,87 % et 41,95 %. Pour rappel, le procédé de mise en œuvre utilisé n'est pas un procédé industriel.

De plus, ces composites sont le fruit de projets de recherche avec des paramètres de mises en œuvre inconnus et certainement variables. Ces conditions de réalisation du composite induisent une légère porosité au sein du matériau, expliquant l'écart entre le taux théorique et réel de matrice. En conclusion, les composites à recycler (hormis le Sikadur 30) présentent des taux de matrice moyen compris entre environ 35 % et 43 %. Plus le taux de matrice est faible, plus le traitement de recyclage sera efficace.

**Table 3.1** – Taux de matrice théorique et réel au sein des composites

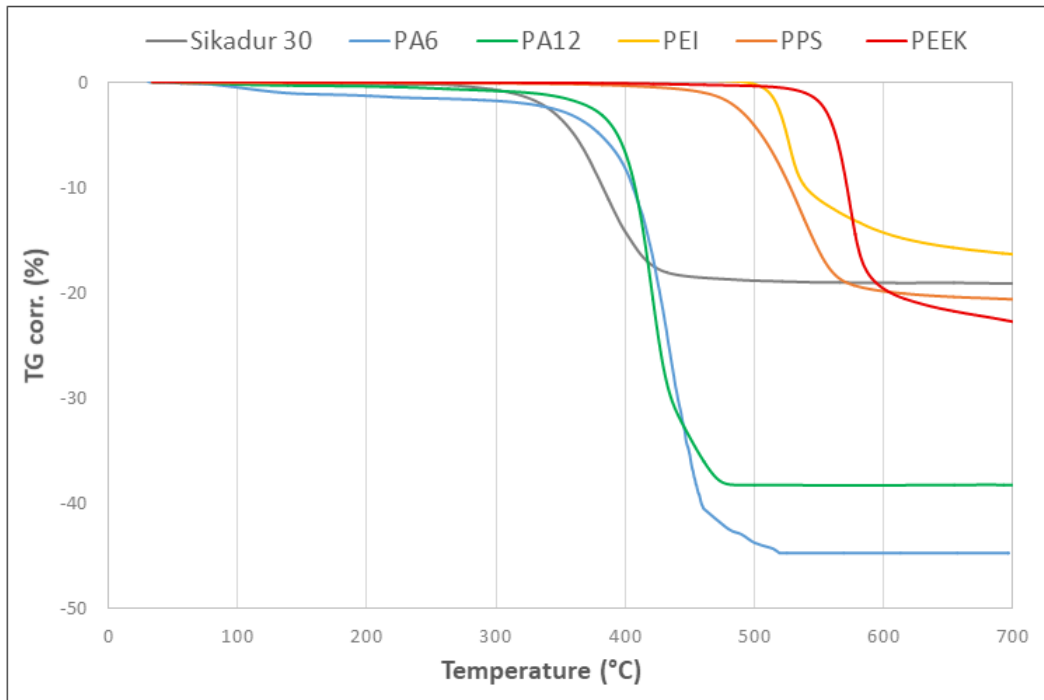
Composite	Sikadur 30	PA6	PA12	PEI	PPS	PEEK
Taux matrice théorique (%)	20,00	50,00	36,81	41,96	43,34	42,42
Taux matrice réel (%)	20,45	35,19	37,53	42,52	40,87	41,95
Ecart type (%)	± 3,07	±4,76	± 2,35	±2,00	± 2,55	± 3,07

### 3.2 Evaluation du comportement thermique des composites

Tous les composites ont été analysés en ATG et ATD selon la méthode décrite au Chapitre 2. Les échantillons de composites ont été chauffés de 30 °C à 700 °C à une vitesse de 5 °C min<sup>-1</sup> et avec un débit d'azote de 3 L h<sup>-1</sup> à 50 %HR à 40 °C. La température maximum de 700 °C correspond à la température limite choisie pour le traitement de recyclage à l'échelle pilote. Les courbes de perte de masse en fonction de la température obtenues sont présentées en Figure 3.2. Les données thermiques et la nature des réactions sont plus amplement détaillées dans le Tableau 3.2.

Les composites présentent des comportements thermiques différents selon leur type de matrice. Le composite à matrice thermodurcissable (TD) Sikadur 30 est le premier à se décomposer à partir de 250 °C suivi par les composites à matrices thermoplastiques (TP) PA6 et PA12 à partir de 350 °C. A noter que pour ces derniers une légère perte de masse est observée de 80 °C jusqu'à 120 °C correspondant à l'évaporation de l'humidité contenue dans le matériau. La dégradation des composites à matrices thermostables (TS) apparait, comme attendu, à plus haute température, à partir de 430 °C pour le PPS, 500 °C pour le PEI et 530 °C pour le PEEK. Les plages de dégradation de ces matrices imposent des limites au recyclage car elles atteignent le domaine de dégradation des fibres de carbone (Tableau 3.2). En effet, l'analyse thermogravimétrique des fibres de carbone T700 et T300 réalisées aux mêmes conditions montrent une température de début de dégradation de 600 °C et 640 °C.

Les données thermogravimétriques indiquent des pertes de masse des composites à matrices PA12, PA6 et Sikadur 30 s'élevant à 38 %, 45 % et 18 % respectivement. Grâce aux taux de matrices mesurées précédemment (Tableau 3.1), on constate que la dégradation de ces matrices TD et TP est quasi-totale à 700 °C. A l'inverse, les composites à matrices TS PEI, PPS et PEEK présentent une dégradation incomplète, atteignant 16 %, 21 % et 23 % pour des taux de matrice respectifs d'environ 43 %, 41 % et 42 %. De par leur grande stabilité thermique, il n'est pas surprenant que la dégradation de ces matériaux soit limitée en atmosphère inerte. D'après KENNY et al. et CARPIER et al. les premières phases de décomposition de la matrice PEEK, PEI et PPS sous N<sub>2</sub> conduisent à la formation d'un résidu carboné stable (KENNY et al., 1995)(CARPIER et al., 2019). La dégradation complète des matrices TS semble impossible dans les conditions qui sont décrites ci-dessus.



**Figure 3.2** – ATG des différents composites en conditions de vapo-thermolyse ( $N_2$ , 50 % HR)

**Table 3.2** – Comportement thermique des composites et des fibres de carbone référence en conditions de vapo-thermolyse

Echantillon	Taux de ma- trice réel (%)	Perte de masse à 700 °C (%)	Plage de dégra- dation (°C)	Pic (°C)	Nature thermique
Sikadur 30	20,45	19,17	250-430	360	Exothermique
PA6	35,19	44,80	350-500	450	Endothermique
PA12	37,53	38,32	360-460	420	Endothermique
PEI	42,52	16,42	500-600	530	Exothermique
PPS	40,87	20,69	430-700	595	Endothermique
PEEK	41,95	22,85	530-630	580	Exothermique
T300	-	1,28	640-	-	Endothermique
T700	-	1,67	600-	-	Endothermique

L'analyse ATD a permis d'extraire la nature thermique des réactions de dégradation de tous les échantillons. Les matrices PA6, PA12 et PPS se décomposent selon une réaction de type endothermique tandis que les matrices PEI, PEEK et Sikadur 30 selon une réaction exothermique. A l'échelle pilote, ces différences risquent de perturber localement les transferts thermiques au sein du creuset lors du traitement des mélanges de composites.

Les résultats des analyses ATG et ATD effectuées mettent en évidence des plages de dégradation des composites dépendantes de la nature de la matrice : de 250 °C à 500 °C pour les



---

matrices TD et TP et de 430 °C à 700 °C pour les matrices TS. D'après les pertes de masse finales à 700 °C, seuls les composites à matrice TD et TP sont recyclables dans des conditions standard de vapo-thermolyse. En conclusion, il est possible de prédire grâce à ces analyses à l'échelle laboratoire que le traitement de recyclage du mélange de ces composites sera incomplet et hétérogène. Ces différences dans la dégradation de la matrice pourraient avoir un impact sur la qualité des fibres récupérées et questionne sur la faisabilité et l'efficacité d'un traitement de mélange à l'échelle industrielle. L'étude approfondie du comportement thermique d'un des composites thermostables emblématiques, le PEEK, semble essentielle.

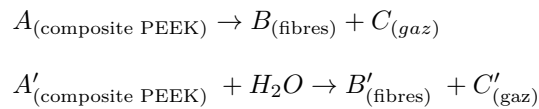
### 3.3 Cinétique de dégradation du PEEK en conditions de pyrolyse et vapo-thermolyse

Les analyses thermogravimétriques, via la DTG, permettent le calcul de la dérivée de la variation de masse en fonction du temps, c'est à dire la vitesse. Par traitements mathématiques, il est ainsi possible de déterminer les paramètres cinétiques que sont les énergies d'activation, la constante de vitesse  $k$  et les ordres (global et partiel) de la réaction de dégradation thermique de la matrice. Ces paramètres sont plus ou moins dépendants des conditions opératoires du traitement. En effet, les cinétiques de dégradation des composites à matrices TD et TP précédemment étudiées (YE, S.Y., 2012), (OLIVEIRA NUNES, A., 2015) ont montré que la présence de vapeur d'eau amène une meilleure réactivité, la vapo-thermolyse s'en trouvant privilégiée par rapport à la pyrolyse. Il est intéressant de savoir si cette conclusion peut s'étendre aux composites à matrices TS.

#### Théorie de la cinétique

La cinétique, appliquée au domaine de la chimie, est l'étude de la vitesse des réactions chimiques. Cette vitesse est dépendante de la concentration des réactifs ainsi que de l'environnement du système (température, pression, etc.). On appelle **loi de vitesse** ou **équation de vitesse** la relation qui existe entre la vitesse et tous les facteurs qui ont une influence sur celle-ci.

Dans notre étude cette vitesse est considérée dépendante de l'environnement et plus précisément de la température et de la présence de vapeur d'eau en condition de vapo-thermolyse. Nous avons fait l'hypothèse qu'en conditions de TG dynamique, la décomposition du polymère est décrite par une seule réaction hétérogène solide-gaz. La théorie cinétique hétérogène est un domaine spécifique, voir Annexe E.1. Les équations bilans schématiques des différentes configurations sont présentées ci-dessous :



Pour les équations bilans ci-dessus les vitesses de réaction s'expriment par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad \text{et} \quad \frac{d\alpha'}{dt} = k'f(\alpha') \quad (3.1)$$

Avec :  $\alpha/\alpha'$  les taux de conversion,  $k/k'$  les constantes de vitesse des réactions et  $f(\alpha)/f(\alpha')$  les fonctions mathématiques associées aux modèles de réactions.

La suite de la démonstration peut s'appliquer à ces deux vitesses de réaction. Pour simplifier elle ne se focalisera que sur la première équation bilan. Dans la théorie des gaz parfaits,

lorsque le système est dépendant de la température, la réaction suit la loi d'Arrhenius (sauf exception) qui décrit la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. La constante de vitesse  $k$  s'écrit alors (voir Annexe E.2) :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Avec :  $A$  facteur pré-exponentiel tenant compte de la fréquence des collisions et des effets stériques (dimension identique à  $k$ ),  $E$  l'énergie d'activation ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) supposée indépendante de la température,  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K)

L'énergie d'activation représente la barrière énergétique que doivent franchir les réactifs pour se transformer en produits. Plus  $E$  est élevée, plus la constante de vitesse  $k$  est faible et donc plus la vitesse de réaction est lente.

L'équation (3.1) s'écrit alors :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.3)$$

Pour l'analyse thermogravimétrique linéaire non isotherme, la vitesse de réaction est exprimée comme suivant, où  $\beta$  est la vitesse de chauffe utilisée pour réaliser l'expérience en  $\text{K min}^{-1}$ .

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.4)$$

L'intégrale de l'équation (3.4) devient :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (3.5)$$

La résolution mathématique de ces équations, par méthodes intégrales ou dérivées, peut être complexe et de nombreux modèles mathématiques ont été développés afin notamment de pouvoir remonter aux paramètres cinétiques. Il existe plusieurs approches se basant sur les analyses thermogravimétriques dont principalement les méthodes isoconversionnelles, introduites par Kissinger en 1957 (améliorée depuis et devenue méthode isoconversionnelle de Kissinger généralisée, plus de détails en Annexe E.3) et l'approche modéliste. La méthode Kissinger est la plus simple puisqu'elle ne nécessite aucune hypothèse sur le modèle réactionnel et calcule une moyenne de l'énergie d'activation pour une perte de masse donnée, qu'elle soit associée à une ou plusieurs réactions. Les méthodes isoconversionnelles, plus précises, permettent d'obtenir l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de conversion. Enfin l'approche modéliste, consiste à sélectionner parmi une liste de modèles de réaction celui qui correspond le mieux aux analyses thermogravimétriques permettant à la fois d'obtenir l'énergie d'activation et aussi les schémas réactionnels les plus probables.

La méthode Kissinger a été choisie afin de déterminer l'impact de la vapeur d'eau sur la cinétique de dégradation du PEEK. L'inconvénient principal de cette méthode est qu'elle considère l'énergie d'activation non dépendante du taux d'avancement de la réaction. Elle ne permet que de calculer une valeur moyenne de l'énergie d'activation associée théoriquement à un seul pic réactionnel moyen. En conséquence, dans le cas de décompositions complexes faisant intervenir plusieurs réactions simultanées ou successives cette méthode n'est pas préconisée. Cependant, concernant le composite PEEK, l'analyse plus détaillée de la courbe TG (Figure 3.2) semble révéler une décomposition majoritaire de  $530 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  puisqu'aucun épaulement n'est présent dans cette zone. Notre étude étant comparative, il est

possible d'utiliser cette méthode en première approche pour la détermination des paramètres cinétiques.

### Application de la méthode Kissinger

La méthode Kissinger suppose que la vitesse de réaction passe par un maximum lorsque le maximum du taux de conversion est atteint, à ce point on considère  $d^2\alpha/dt^2 = 0$ . L'énergie d'activation peut alors être déterminée par la dérivée de l'Equation (3.4) s'écrivant (ZHU et al., 2015)(SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2008) :

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{E\beta}{RT_{max}^2} + Aexp\left(\frac{-E}{RT_{max}}\right) f'(\alpha_{max}) = 0 \quad (3.6)$$

Avec :  $T_{max}$  la température où la vitesse de conversion maximale est atteinte et  $\alpha_{max}$  le taux de conversion à cette température

Après réarrangement et introduction du logarithme, l'équation devient :

$$\ln \frac{\beta}{T_{max}^2} = -\frac{E}{RT_{max}} + \ln \left[ -f'(\alpha_{max}) \frac{AR}{E} \right] \quad (3.7)$$

La fonction mathématique associée au modèle de réaction  $f(\alpha)$ , dans le cas d'une réaction type *solide*  $\rightarrow$  *solide* + *gaz*, peut s'écrire comme (KISSINGER, 1957) :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3.8)$$

Avec :  $n$  l'ordre de la réaction

En considérant que le modèle de la réaction est de pseudo-ordre 1, alors  $f'(\alpha) = -1$  et l'Equation (3.7) se réécrit de la manière suivante (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2008) :

$$\ln \frac{\beta}{T_{max}^2} = -\frac{E}{RT_{max}} + \ln \frac{AR}{E} \quad (3.9)$$

L'énergie d'activation est alors calculée en traçant la régression linéaire de  $\ln \beta/T_{max}^2$  en fonction de  $1/T_{max}$ . Cette démonstration peut s'appliquer à l'équation bilan associée à la vapo-thermolyse dans la mesure où l'on considère que la vapeur d'eau est en excès (conditions de dégénérescence d'ordre par rapport à  $H_2O$ ).

Afin de réaliser l'étude cinétique du composite PEEK et d'évaluer l'impact de la vapeur d'eau, des analyses thermogravimétriques en pyrolyse et vapo-thermolyse ont été effectuées. Pour cela l'échantillon est chauffé jusqu'à 1000 °C à des vitesses de chauffe de 2, 5 et 10 °C min<sup>-1</sup> dans une atmosphère d'azote sec ou d'azote humide à 50 % HR. Les courbes DTG ont été extraites et la température  $T_{max}$  correspondant au maximum du pic réactionnel a été relevée (Figure 3.3). La présence de vapeur d'eau tend légèrement à décaler cette température. Quelle que soit l'atmosphère de l'analyse, les températures correspondant au maximum de pics de réactions augmentent avec la vitesse de chauffe.

L'évolution du paramètre  $\ln \beta/T_{max}^2$  en fonction de  $1/T_{max}$  a ensuite été tracée et est illustrée en Figure 3.4. Les énergies d'activation du composite PEEK ainsi calculées sont de 244 kJ mol<sup>-1</sup> en pyrolyse et de 237 kJ mol<sup>-1</sup> en vapo-thermolyse. Ces énergies sont élevées. A titre de comparaison les énergies d'activation obtenues par la méthode de Kissinger pour un composite carbone/epoxy sont de l'ordre de 84 kJ mol<sup>-1</sup> à 147 kJ mol<sup>-1</sup> (selon la réaction et les conditions opératoires des essais) (XU et al., 2019). La cinétique de dégradation de ce matériau est peu influencée par la présence d'eau. Les valeurs d'énergies d'activation déterminées expérimentalement par la méthode Kissinger, sont en accord avec les énergies

calculées par d'autres méthodes « *model-free* » plus élaborées, comme la méthode de Flynn-Wall avec  $243 \text{ kJ mol}^{-1}$  (NAM et al., 1992). La quantité élevée d'énergie à fournir afin d'initier la réaction n'est pas surprenante et, est une conséquence directe de la grande stabilité de cette matrice TS. Cela sous-entend des conditions opératoires sévères à l'échelle pilote pour envisager une élimination de la matrice, qui comme le montrent les résultats précédents mènent à une dégradation incomplète. La faisabilité du recyclage en conditions de pyrolyse et vapo-thermolyse du composite PEEK apparaît peu probante et s'avère bien moins prometteuse que pour les composites TD et TP. De ce fait, différents médias gazeux ont été envisagés pour traiter le composite PEEK.

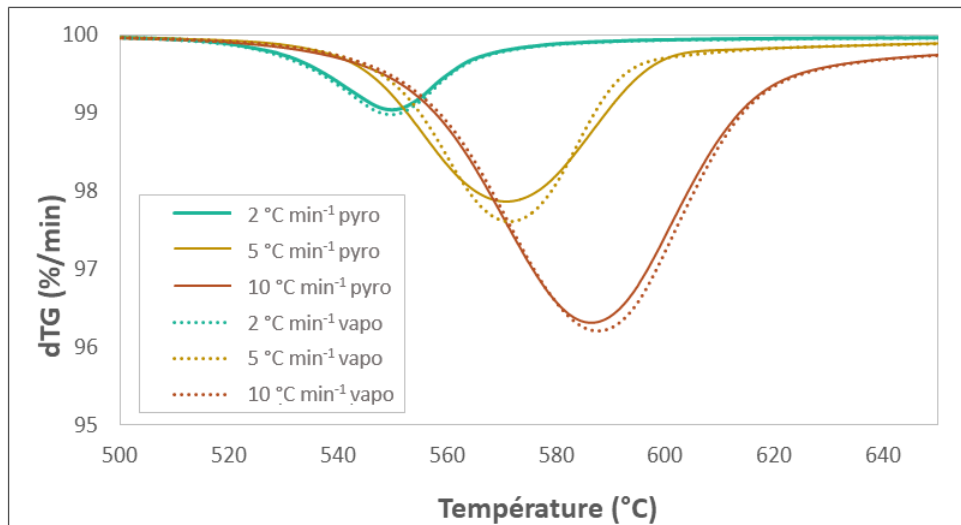


Figure 3.3 – DTG de la décomposition du composite PEEK aux différentes vitesses de chauffe

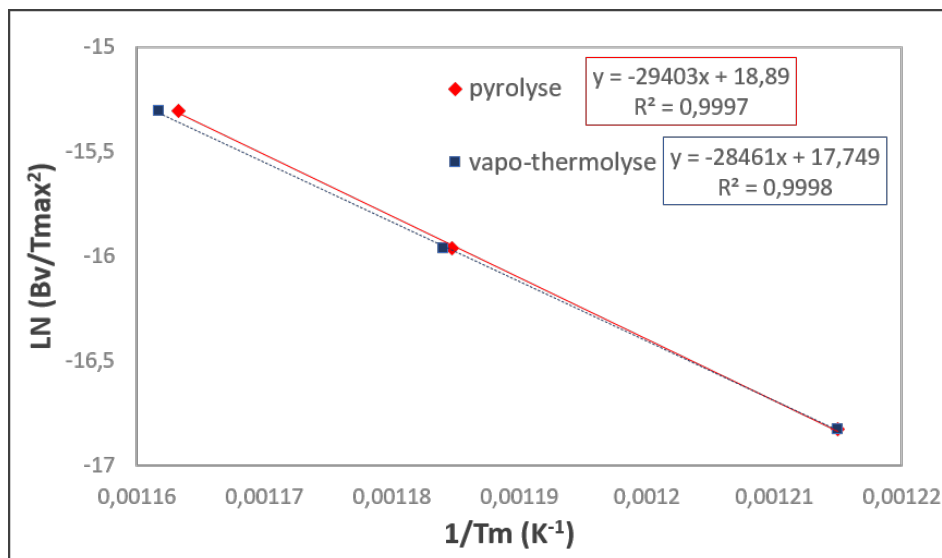


Figure 3.4 – Calcul de l'énergie d'activation en pyrolyse et vapo-thermolyse du composite PEEK par la méthode Kissinger

---

## 3.4 Influence de l’atmosphère de traitement sur le composite PEEK

En complément de l’étude cinétique, d’autres analyses thermogravimétriques en mode dynamique et en mode isotherme ont été effectuées. Les tests en mode dynamique sont effectués en ATG/ATD sous plusieurs atmosphères afin de trouver une condition permettant la dégradation complète du PEEK. Les essais en mode isotherme réalisés en DSC permettront de définir le temps de palier nécessaire au traitement. Toutes ces analyses serviront de support à la comparaison et à la compréhension des mécanismes thermochimiques impliqués lors du recyclage à l’échelle pilote.

### 3.4.1 Analyses thermiques en mode dynamique

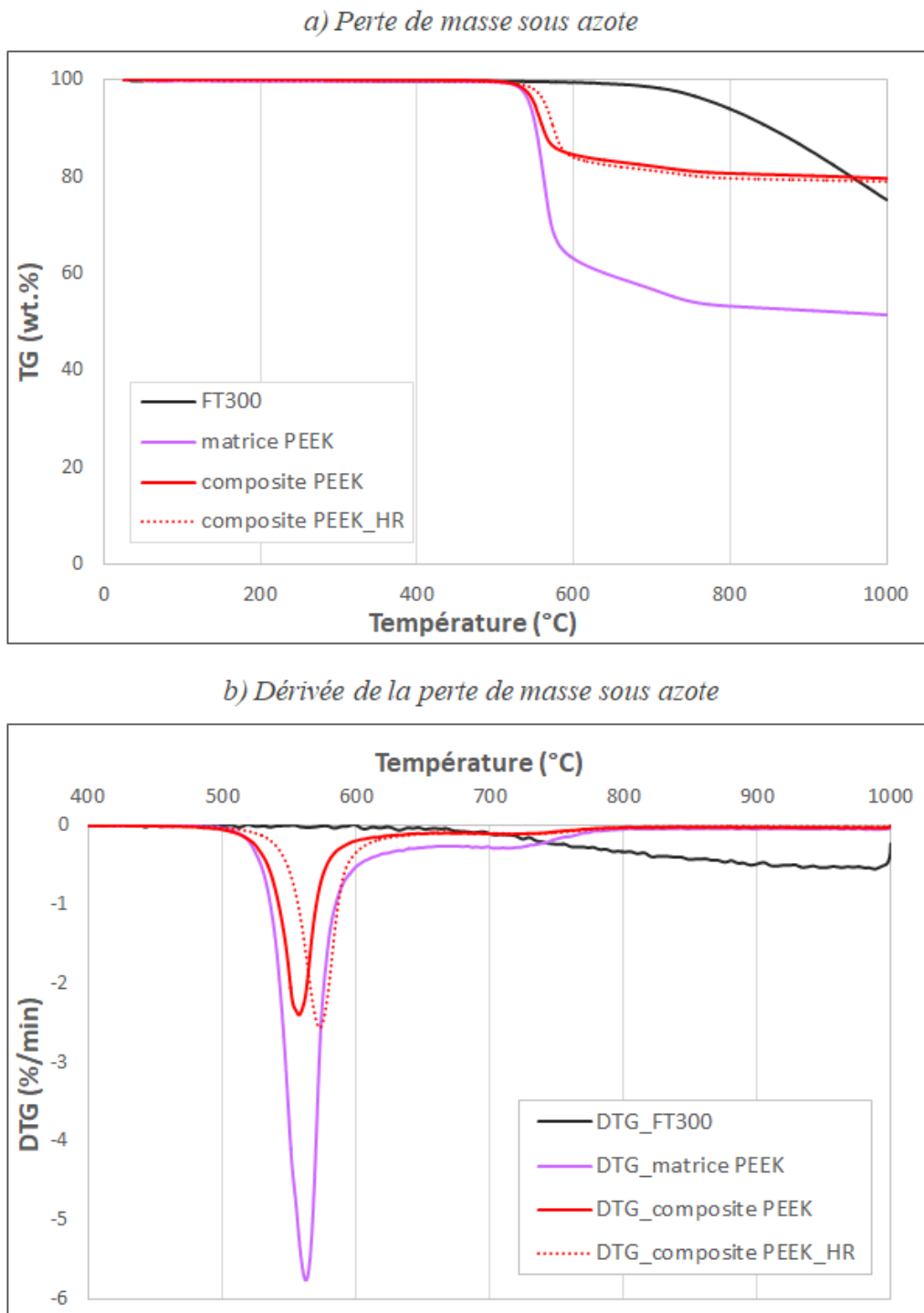
Les comportements thermiques du composite PEEK, du polymère PEEK sous forme de film et de la fibre de carbone T300 ont été caractérisés par analyses thermogravimétriques sous différentes atmosphères : azote sec et humide, air sec et humide. La chambre d’essai est chauffée de 30 °C à 1000 °C à 5 °C min<sup>-1</sup>. Pour les atmosphères humides, l’humidité relative est égale à 50 % à 40 °C. Comme précédemment, la perte de masse totale ainsi que les températures de début et de stabilisation de la dégradation ont été extraites des courbes TG et sont présentées dans le Tableau 3.3. Les comportements thermiques des échantillons sous azote sec et humide et sous air sec et humide sont respectivement illustrés en Figure 3.5 et Figure 3.6.

**Table 3.3** – Récapitulatif des données thermogravimétriques du composite PEEK, du polymère PEEK et des fibres de carbone

Echantillon	Atmosphère	Température début de dégradation (°C)	Température de stabilisation (°C)	Perte de masse (%)
Composite	<i>N</i> <sub>2</sub>	515	820	20
Composite	<i>N</i> <sub>2</sub> +50% HR	530	780	21
Composite	<i>Air</i>	510	880	100
Composite	<i>Air</i> +50% HR	530	820	100
Polymère	<i>N</i> <sub>2</sub>	515	820	48
Polymère	<i>Air</i>	500	690	100
Fibre	<i>N</i> <sub>2</sub>	640	(-)	26
Fibre	<i>Air</i>	515	750	100

### Comportement thermique sous azote

Les courbes thermogravimétriques sous azote sec, visibles en Figure 3.5a, montrent que les dégradations du polymère et du composite commencent toutes deux à 515 °C. Comme expliqué au Chapitre 1.6.1 la décomposition thermique PEEK sous azote est incomplète et mène à la formation d’un char carboné résiduel. La perte de masse totale enregistrée pour le polymère PEEK n’est que de 48 %, ce qui est cohérent avec la littérature (KENNY et al., 1995), (F. YAO et al., 1991). Le composite est peu dégradé avec une perte de masse totale de 20 % dans la plage de température de 515 °C à 1000 °C. Son taux de matrice étant de 42 % massique, la décomposition théorique du PEEK au sein du composite devrait correspondre à 19 %. Le faible pourcentage supplémentaire est attribué aux fibres de carbone. En effet, la



**Figure 3.5** – Courbes issues de l'analyse thermogravimétrique du polymère PEEK, des fibres de carbone et du composite PEEK sous azote sec et humide à  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (a) courbe TG (b) courbe DTG

---

courbe TG du composite semble se diviser en deux zones de dégradation avec une transition vers 600 °C. La perte de masse du composite enregistrée après 600 °C est très faible et ne représente que 3 %. Au contraire, les fibres de carbone testées seules et sous atmosphère inerte, se dégradent à partir de 640 °C avec une perte de masse à 1000 °C non stabilisée de 26 %. L'évolution de la perte de masse mesurée semble cohérente avec celle enregistrée par S. WANG et al. aboutissant à une masse résiduelle à 1200°C de seulement 38% (S. WANG et al., 2006). Toutefois, on remarque que cette perte de masse est non négligeable comparée à celle de 3 % pour le composite sur la même plage de température. Lors du traitement du composite, la majorité des fibres de carbone ne sont pas en contact avec l'atmosphère. Il est fort probable que leur surface ait été recouverte et protégée par du char résiduel généré lors de la décomposition de la matrice. En conclusion, le traitement thermique du composite sous azote entraîne une décomposition partielle du PEEK et la formation d'un résidu carboné qui se dépose à la surface des fibres créant à la fois une limitation de leur dégradation et l'impossibilité certaine de les utiliser en l'état.

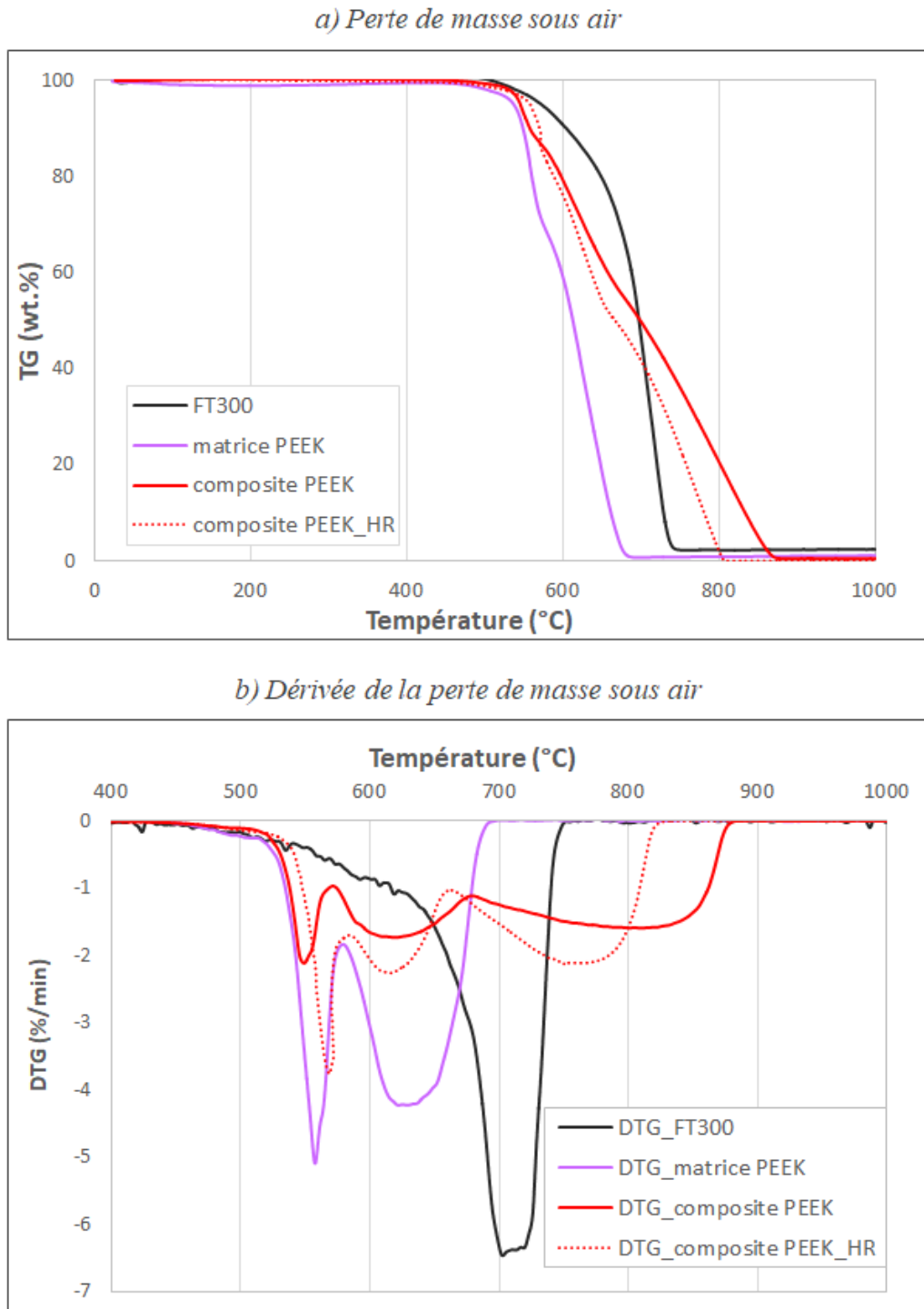
Ces observations sont similaires pour le composite PEEK sous azote humide. L'ajout de vapeur d'eau tend juste à retarder la température de début de dégradation à 530 °C contre 515 °C sous azote sec. Le maximum du pic réactionnel est également déplacé à 575 °C en présence de vapeur d'eau au lieu de 555 °C. Néanmoins, comme sous azote sec, la réaction se stabilise vers 800 °C avec une perte de masse totale de 21 %. La présence d'humidité, dans les quantités utilisées ici, n'a pas d'effet significatif sur la dégradation de la matrice sous azote dans la mesure où des pertes de masse totale similaires ont été enregistrées à la fin de ces deux analyses. Comme déjà discuté précédemment, dans notre cas de figure, la vapeur d'eau a plutôt un impact physique sur les transferts de chaleur.

### **Comportement thermique sous air**

En changeant d'atmosphère, comme illustré en Figure 3.6a, les comportements thermiques des échantillons sont très différents. Les dégradations de la fibre de carbone, du polymère PEEK et du composite PEEK commencent toutes entre 500 °C et 515 °C, amenant à une oxydation complète de chaque échantillon, soit une perte de masse de 100 %. Contrairement aux essais sous azote, l'accès aux fibres au sein du composite a été possible via la dégradation totale de la matrice en surface. La présence de vapeur d'eau a également décalé la température de début de dégradation à 530 °C contre 515 °C ainsi que les températures des pics réactionnels et de la fin de dégradation qui survient à 820 °C au lieu de 880 °C. Les réactions de décomposition du PEEK semblent intervenir dans une plage de température et de temps plus restreinte, là aussi, la vapeur d'eau a une influence sur les transferts thermiques.

### **Identification des réactions**

L'identification des réactions de dégradation issues des courbes DTG sous azote (Figure 3.5b) et sous air (Figure 3.6b) des fibres de carbone, du polymère PEEK et du composite PEEK a été réalisée en se basant sur la revue de littérature présentée au Chapitre 1. Le détail des réactions sous azote et air secs est présenté respectivement en Tableau 3.4 et Tableau 3.5 et peut être transposé aux conditions sous humidité. Dans les deux atmosphères, le composite PEEK présente une première perte de masse entre 510 °C et 620 °C amenant à un taux de dégradation de 17% sous azote et 15 % sous air. Cette observation est similaire pour le polymère PEEK avec une première perte de masse de 39 % sous azote et 36 % sous air. Par conséquent, cette étape de la réaction est identique quel que soit le gaz introduit et les conditions d'humidité. Cela signifie que seule l'action thermique a initié la dégradation. Cette réaction de dégradation est attribuée à une scission hétérocyclique aléatoire des liaisons éther ou carbonyle dans la chaîne polymère (HAY et al., 1987). Après 580 °C (sous air) et 620 °C (sous azote), le comportement de dégradation du polymère et du composite diffère selon l'atmosphère.



**Figure 3.6** – Courbes issues de l'analyse thermogravimétrique du polymère PEEK, des fibres de carbone et du composite PEEK sous air sec et humide à  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (a) courbe TG (b) courbe DTG



Sous azote une légère décomposition du composite et du polymère au-delà de 620 °C est observée, représentant respectivement 3 % et 9 % de perte de masse. Cette seconde réaction est principalement attribuée à la volatilisation des résidus formés lors de la première étape de décomposition (PATEL et al., 2010). Les fibres de carbone, seules et en contact direct avec l'azote, montrent une perte de masse continue jusqu'à 1000 °C, traduisant la décomposition de surface. Cette perte de masse sous atmosphère inerte est relativement importante pour une fibre de carbone, mais reste néanmoins cohérente avec la littérature (S. WANG et al., 2006). Des analyses élémentaires effectuées sur la fibre T300 (FERNÁNDEZ et al., 2018) ont révélé une composition chimique à 90 at.% de carbone, 1 at.% d'azote et 9 at.% d'oxygène. La perte de masse est liée principalement à la volatilisation des hétéroatomes présents initialement dans les précurseurs de la fibre.

**Table 3.4** – Détails des réactions des fibres de carbone, du polymère PEEK et du composite PEEK sous azote sec

Echantillon	Plage de dégradation	Perte de masse	Nature de la réaction
Fibre de carbone	640 °C-1000 °C	26 %	volatilisation hétéroatomes
Polymère	515 °C-620 °C	39 %	Scission liaisons éther ou carbonyle
	620 °C-820 °C	9 %	Volatilisation char résiduel
Composite	515 °C-620 °C	17 %	Scission liaisons éther ou carbonyle
	620 °C-820 °C	3 %	Volatilisation char résiduel

**Table 3.5** – Détails des réactions des fibres de carbone, du polymère PEEK et du composite PEEK sous air sec

Echantillon	Plage de dégradation	Perte de masse	Nature de la réaction
Fibre de carbone	515 °C-750 °C	100 %	Oxydation
Polymère	500 °C-590 °C	36 %	Scission liaisons éther ou carbonyle
	590 °C-690 °C	64 %	Oxydation char résiduel
Composite	510 °C-580 °C	15 %	Scission liaisons éther ou carbonyle
	580 °C-680 °C	31 %	Oxydation char résiduel
	680 °C-880 °C	54 %	Oxydation de la fibre

Sous air, une importante perte de masse du composite a été observée, amenant à la décomposition complète de l'ensemble du matériau. Le détail de la courbe DTG du composite montre deux pics de réactions supplémentaires à la première dégradation commune ; de 580 °C à 680 °C et de 680 °C à 880 °C. La réaction de 580 °C à 680 °C est également présente dans le polymère, laissant supposer qu'il s'agit de l'oxydation complète du char généré en première phase de dégradation du PEEK. A la fin de cette réaction, la perte de masse du composite enregistrée est de 48 % soit légèrement supérieure au taux de matrice au sein du matériau. Le dernier pic de réaction 680 °C à 880 °C correspond à l'oxydation des fibres de carbone. Cette oxydation se fait à plus haute température que l'oxydation de la fibre seule survenant

dès 515 °C. La décomposition de la fibre de carbone du composite semble commencer dès que sa surface est exposée à l'atmosphère oxydante, c'est-à-dire lorsque la deuxième réaction de dégradation du PEEK est terminée. Cette information est importante pour le choix des conditions de traitement de recyclage à l'échelle pilote dans la mesure où le char résiduel issu de la matrice joue un rôle de barrière sur la fibre vis - à - vis de l'oxygène présent dans le gaz vecteur.

Dans toutes les conditions d'atmosphère sélectionnées, la présence de fibre de carbone au sein du composite augmente la durée totale de la dégradation en comparaison du polymère seul. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature et résulte d'une hétérogénéité dans les transferts thermiques (F. YAO et al., 1991). La fibre de carbone ayant une conductivité thermique plus élevée que la matrice aura tendance à absorber l'énergie en premier (KENNY et al., 1995) ,(PATEL et al., 2011). La vapeur d'eau, dans les conditions des essais réalisés, n'a pas d'impact sur la nature des réactions de dégradations, si ce n'est un léger décalage des pics réactionnel. Ces résultats sont cohérents avec ceux de l'étude cinétique effectuée précédemment. En clair, l'action de la vapeur d'eau serait principalement physique (transferts thermiques améliorés) et non chimique (dégénérescence d'ordre en cinétique). Enfin, les réactions de décomposition de la matrice sous azote et air sont des réactions exothermiques et auront un impact sur la température locale à l'échelle pilote au vu de la masse d'échantillon traitée plus importante. Le cycle de traitement à l'échelle pilote comprenant un palier de température et de temps, il convient de compléter ces analyses dynamiques par des analyses réalisées en mode isotherme.

### 3.4.2 Analyse thermique en mode isotherme

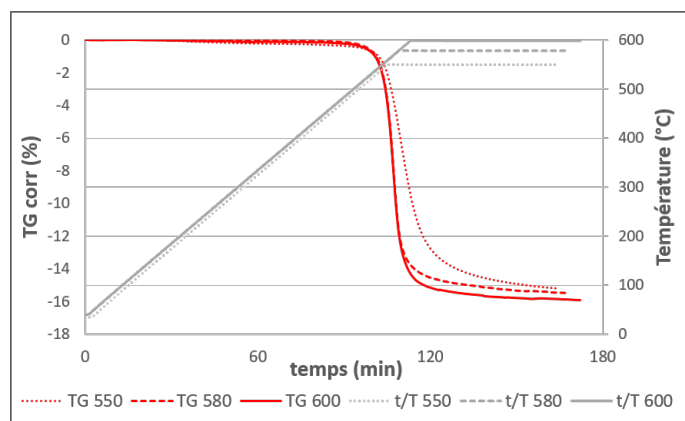
Des analyses supplémentaires en mode isotherme sur le composite PEEK, le polymère PEEK et la fibre ont été effectuées sous azote humide et sous air afin d'estimer le temps et la température de palier minimum nécessaires au traitement à l'échelle pilote. Les échantillons ont été analysés pour un palier isotherme d'une heure à des températures allant de 550 °C à 600 °C, soit des conditions plutôt élevées de pyrolyse. La fibre et le polymère n'ont pas pu être étudiés dans toutes les conditions de température retenues pour le composite. Le polymère PEEK est également le seul à avoir été étudié sous air. Le détail des analyses est présenté en Tableau 3.6.

**Table 3.6** – Détails des analyses thermiques en mode isotherme réalisées en azote humide et (\*)sous air pour un palier d'une heure

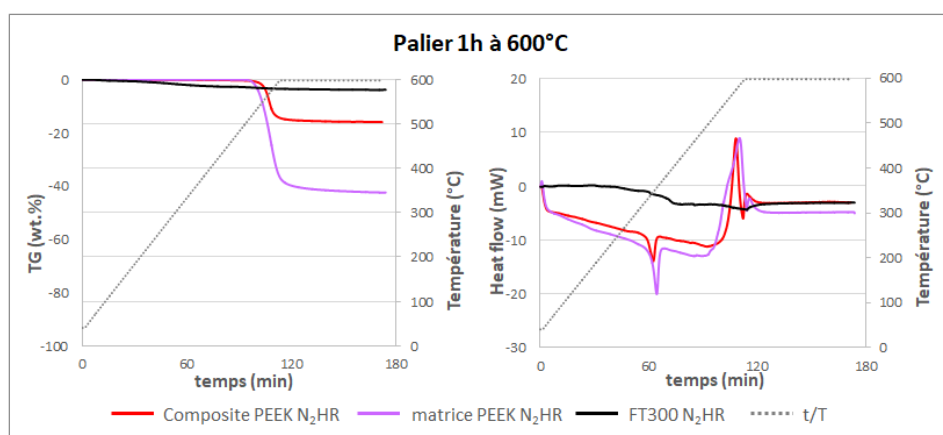
Echantillon	Composite	Polymère	Fibre
	550 °C	580 °C	
Température des paliers isothermes	580 °C	580 °C*	600 °C
	600 °C	600 °C	

Les pertes de masses du composite à l'issue des tests en isotherme à 550 °C, 580 °C et 600 °C sont présentées en Figure 3.7. La dégradation thermique de la matrice étant amorcée vers 515 °C, une partie du composite est déjà décomposée pendant la chauffe avant d'atteindre les paliers isothermes. Les taux de dégradation finaux des composites après une heure pour les 3 essais sont relativement similaires avec respectivement 15,2 %, 15,5 % et 15,9 %. Comme précédemment, quelle que soit la température ou le temps de traitement, l'essai sous azote humide ne permet pas une dégradation importante de la matrice. Une température de pyrolyse au maximum de 550 °C peut être employée pour limiter la dégradation de la fibre.

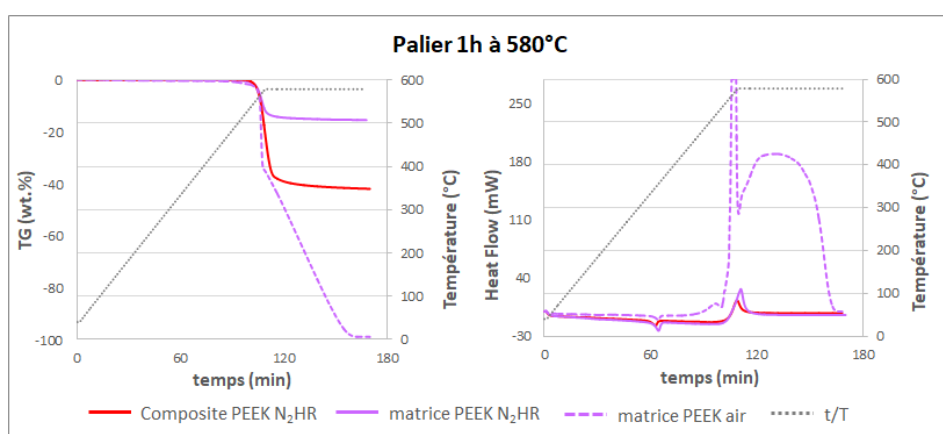
Les courbes de perte de masse et de flux de chaleur en fonction temps pour le composite, le polymère et la fibre aux isothermes de 600 °C et 580 °C sont respectivement présentées



**Figure 3.7** – Perte de masse du composite PEEK pour les différents isothermes, sous azote



**Figure 3.8** – Courbes TG- DSC du composite PEEK et du polymère PEEK après isotherme d'une heure à 600 °C sous azote



**Figure 3.9** – Courbe TG-DSC du composite PEEK et du polymère PEEK après isotherme d'une heure à 580 °C, sous azote et air

en Figure 3.8 et Figure 3.9. Pour tous les essais à l'exception de l'essai réalisé sous air, la première réaction de dégradation du PEEK s'effectue très rapidement et amène à une stabilisation de la perte de masse à 10 min et 15 min du début des paliers isothermes à 600 °C et 580 °C. Avec de l'azote comme gaz environnant, il ne semble pas nécessaire d'appliquer des temps de palier très long.

L'essai réalisé sur le polymère PEEK sous air a dégagé une importante quantité de chaleur en comparaison de l'essai sous azote comme on peut le voir en Figure 3.9 (dépassant même les capacités de détection de l'appareil). Les deux réactions de dégradation sont bien visibles avec la carbonisation du PEEK qui s'effectue avant le début du palier isotherme. La réaction d'oxydation suivante a pu être réalisée dans son intégralité au bout de 50 min après le début de l'isotherme. En conclusion, un temps de traitement à l'échelle pilote sous air supérieur à une heure n'est pas nécessaire pour dégrader la matrice au sein du composite PEEK.

## Conclusion

Dans ce chapitre les échantillons de composite à recycler ont été caractérisés dans les buts suivants :

- Identifier et contrôler la nature chimique des composites en fin de vie ;
- Déterminer le taux massique de fibre et de matrice ;
- Établir le comportement thermique des composites selon leur type de matrice.

Toutes ces analyses sont menées à l'échelle laboratoire avant l'étude du traitement à l'échelle pilote. En effet, elles permettent de cibler les conditions opératoires des essais et de pouvoir estimer la qualité du recyclage.

En premier lieu, l'analyse IRTF a permis de contrôler la nature de la matrice et d'identifier la nature des diverses plaques composites récupérées en stockage à l'Institut Clément Ader. Cette étape, qui peut être considérée comme facultative ici, prend tout son sens à l'échelle industrielle dans le cas de gisements de déchets composites inconnus, d'origines variées et potentiellement en mélange, situation réaliste dans la mesure où le nombre de déchets augmente.

Les proportions des constituants, de chaque composite étudié ont été déterminées par dégradation chimique suivant la norme EN 2564. Les taux de matrice au sein des composites Sikadur 30, PA12, PEI, PPS et PEEK sont proches de leur valeur référence avec respectivement 20 wt.%, 38 wt.%, 43 wt.%, 41 wt.% et 42 wt.%. Le composite PA6 est le seul dont le taux massique de matrice obtenu est beaucoup plus faible que la donnée fournisseur avec 35 wt.%. Ceci n'est cependant pas surprenant puisqu'il s'agit de chutes de fabrication, donc non conformes. La connaissance des proportions des constituants (matrice /fibre) est un élément essentiel à la détermination des indicateurs de la qualité du recyclage.

Les essais thermogravimétriques réalisés en conditions de vapo-thermolyse sur tous les composites ont révélé deux comportements thermiques distincts. Les composites à matrice thermodurcissable (Sikadur 30) et thermoplastiques (PA6 et PA12) présentent des domaines de dégradation à températures basses, de 250°C à 500°C, amenant à la totalité de la décomposition de la matrice sans impact sur la fibre de carbone. En revanche, la dégradation des composites à matrices thermostables (PEI, PPS et PEEK), intervient à des températures élevées comprises entre 430°C et 700°C, se situant dans le début du domaine de dégradation de la fibre. Ces composites présentent tous une perte de masse incomplète et génèrent des résidus solides issus de la matrice rendant impossible l'extraction de la fibre de carbone. La faisabilité du traitement sous atmosphère inerte d'un mélange de ces deux types de comportements thermiques de composites semble irréaliste car trop éloignés.

Un focus a été fait sur le composite PEEK, dans l'espoir d'apporter une réponse mieux adaptée à la spécificité du recyclage de ces composites thermostables. L'étude cinétique réalisée en

---

pyrolyse et vapothermolyse n'a révélée aucune différence quant à l'énergie d'activation de la dégradation du PEEK. La vapeur d'eau, utilisée ici dans des conditions de dégénérescence d'ordre, n'a pas montré d'effet catalyseur comme cela a pu être le cas sur les composites à matrices TD et TP. Par ailleurs, aucune des conditions sous atmosphère inerte n'apportent de réponses satisfaisantes.

Pour compléter et élargir notre étude sur l'impact des conditions de l'atmosphère environnante, et en vue d'apporter une solution de récupération des fibres de carbone issues des composites thermostables, des essais ont été réalisés en mode dynamique sous azote sec et humide et sous air sec et humide. La matrice a pu être dégradée à 100% uniquement lors des tests en atmosphère oxydante. Cependant, la fibre de carbone se décompose alors également à mesure que sa surface est découverte par la disparition de la matrice. Le recyclage des composites PEEK est possible sous air mais une optimisation du couple température-temps de palier est à prévoir nécessairement pour limiter l'endommagement des fibres.

Des analyses en mode isotherme ont été réalisées afin de cibler les paramètres opératoires pilote. D'après les pertes de masse enregistrées, une température maximum de 550°C est suffisante et nécessaire pour effectuer la totalité de la première phase de dégradation du PEEK commune aux deux types d'atmosphère. L'essai réalisé sous air sur le polymère PEEK a mis en évidence une importante quantité de chaleur dégagée lors de la réaction de carbonisation et d'oxydation. Cette observation est à prendre en compte pour le passage à l'échelle pilote où de plus grandes quantités d'échantillons sont traitées. L'oxydation totale du PEEK a pu être réalisée lors de l'isotherme à 580°C en moins d'une heure. Ce temps sera alors fixé comme le temps de palier limite sous air afin d'éviter une trop grande dégradation des fibres qui, pour rappel, s'oxyde également au fur et à mesure de leur contact avec l'atmosphère.

En conclusion finale, l'ensemble de ces tout premiers résultats révèlent toute la problématique du recyclage thermique des fibres issues des composites à matrices thermostables, de leur difficulté de traitement en pyrolyse classique et des conditions opératoires spécifiques requises, les différenciant ainsi des autres catégories de composites.

## Chapitre 4

# Recyclage simultané d'un mélange de composites à matrice organique

Introduction . . . . .	90
4.1 Impact de conditions dites sévères sur le rendement et l'intégrité des fibres de carbone . . . . .	90
4.1.1 Conditions opératoires dites sévères et sélection des composites . . . . .	90
4.1.2 Rendement sur les composites individuels traités en conditions sévères . . . . .	91
4.2 Traitement d'un mélange hétérogène de composites . . . . .	91
4.2.1 Paramètres opératoires des essais sur un mélange hétérogène de composites . . . . .	92
4.2.2 Rendements des essais de mélanges hétérogènes de composites . . . . .	93
4.3 Caractérisations des solides sortants récupérés après les essais sur les mélanges de composites . . . . .	97
4.3.1 Analyses morphologiques des solides sortants . . . . .	98
4.3.2 Densité des fibres de carbone recyclées . . . . .	102
4.3.3 Tests de traction sur monofilament des fibres issues des mélanges de composites . . . . .	104
Conclusion . . . . .	109

---

## Introduction

Ce chapitre est consacré aux essais de recyclage à l'échelle pilote d'un mélange hétérogène de composites à fibres de carbone. Au niveau industriel, le traitement simultané de plusieurs déchets composites est préférable, autant d'un point de vue économique qu'écologique. Toutefois, celui-ci fait émerger de nombreux questionnements notamment sur le choix des conditions opératoires et la qualité des fibres de carbone récupérées. Dans le but de répondre à ces problématiques, les travaux de ce chapitre présentent le traitement par des procédés de thermolyse, d'une large gamme de composites à matrices thermodurcissables (TD), thermoplastiques (TP) et thermostables (TS). L'objectif étant de vérifier la faisabilité du recyclage de ce mélange et d'étudier l'impact des paramètres opératoires sur la dégradation des différentes catégories de matrices. L'intégrité des fibres de carbone doit être préservée pour les valoriser dans de nouvelles formulations. De ce fait, les rCFs des essais de mélanges, celles pouvant être extraites de la matrice initiale, ont été caractérisées afin de déterminer d'éventuels changements dans leurs propriétés morphologiques, structurales et mécaniques.

### 4.1 Impact de conditions dites sévères sur le rendement et l'intégrité des fibres de carbone

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence un décalage dans les plages de dégradation thermique selon le type de matrice. Pour traiter des mélanges et donc assurer la recyclabilité des fibres issues des différents composites, il est nécessaire de se placer à des températures et temps de palier adéquats pour la matrice la plus thermiquement réfractaire (PEEK). A ces températures élevées, certaines matrices seront dégradées aisément, mais la fibre de carbone risque de subir des dommages en raison d'un séjour prolongé à haute température, comme le rapporte la littérature (PARK et al., 2013). Si la fibre de carbone est trop dégradée alors elle ne peut être réutilisée en tant que renfort dans les composites. L'objet de cette section est d'appliquer des conditions sévères de température et de temps de palier à des composites dont la température de début de dégradation est inférieure à celle du PEEK. La finalité de ces essais est d'estimer l'impact de ces conditions sur le rendement et donc sur l'intégrité des fibres de carbone. Un autre objectif de cette étude est d'évaluer si les matrices TS telles que le PEI, le PPS et le PEEK montrent des comportements similaires dans des conditions opératoires sévères.

#### 4.1.1 Conditions opératoires dites sévères et sélection des composites

Parmi les cinq composites ayant une température de début de dégradation inférieure à celle de la matrice PEEK, les composites à matrice PA12, PEI et PPS ont été sélectionnés. En effet, les composites à matrice PA6 et Sikadur 30 comprennent une fibre T700, plus stable thermiquement que la fibre des trois autres composites. De plus, le composite à matrice PA6 a été précédemment étudiés dans une large gamme de conditions opératoires (OLIVEIRA NUNES, A., 2015). De ce fait, seuls les composites à matrice PA12, PEI et PPS ont été traités individuellement à l'échelle pilote.

Afin d'exposer les échantillons à des conditions sévères de traitement, les essais sont réalisés en pyrolyse à une température de 680 °C, pendant 2 h avec un débit d'azote de 5 L min<sup>-1</sup>. Les composites sont introduits au palier de température grâce à la vanne à guillotine amenant à une distribution aléatoire au sein du creuset. Les détails des essais sont rappelés en Tableau 4.1. La nomenclature des essais de recyclage est détaillée en Annexe F.

**Table 4.1** – Essais sur les composites PA12, PPS et PEI testés individuellement à conditions sévères, introduction des échantillons par la vanne guillotine en distribution aléatoire

Nom essai	Composite	Température (°C)	Temps palier (min)	Débit eau (g h <sup>-1</sup> )
PA12VA-680_120_NP	PA12	680	120	0
PPSVA-680_120_NP	PPS	680	120	0
PEIVA-680_120_NP	PEI	680	120	0

#### 4.1.2 Rendement sur les composites individuels traités en conditions sévères

Les rendements ont été calculés et sont présentés en Tableau 4.2. Les pertes de masses sont cohérentes avec les valeurs issues des analyses thermogravimétriques. La décomposition du PA12 est totale mais le taux de dégradation de matrice  $y_m$  de 113 % indique qu'il y a également une dégradation des fibres de carbone. Ces conditions sévères montrent que d'une part la matrice est totalement dégradée et d'autre part que les fibres mises à nu peuvent se dégrader à la température considérée. On note cependant une dégradation modérée en regard des conditions sévères appliquées. Le PPS et le PEI ont une perte de masse faible avec respectivement 52 % et 42 % de matrice dégradée. D'après les résultats du Chapitre 3, les pertes de masse finales enregistrées pour ces composites à l'échelle pilote sont cohérentes. Malgré des conditions opératoires sévères, le taux de dégradation des matrices TS reste insuffisant pour extraire les fibres de carbone. Ceci indique que la température et le temps de palier ne sont pas des paramètres clés dans l'élimination de la matrice du composite. Par conséquent, les fibres de carbone de ces composites ne sont pas dégradées, comme cela a été observé avec le composite à matrice PA12. Ces essais individuels permettront par la suite d'améliorer l'interprétation des résultats des essais réalisés sur le mélange hétérogène de composites.

**Table 4.2** – Rendement des essais de pyrolyse en conditions sévères appliqués individuellement au composite PA12, PPS et PEI

Essais	Perte de masse (%)	Taux de dégradation matrice $y_m$ (%)
PA12VA-680_120_NP	42	113
PPSVA-680_120_NP	21	52
PEIVA-680_120_NP	18	42

## 4.2 Traitement d'un mélange hétérogène de composites

La mise en oeuvre du traitement d'un mélange de composites pose d'innombrables questions expérimentales de définition du protocole et du procédé. Au-delà de la vision macroscopique qui consiste à caractériser les conditions opératoires d'un procédé thermique au travers des températures, temps de séjour ou débits de gaz vecteur, la promiscuité des échantillons de composite dans le réacteur n'est pas à négliger. En effet, à titre de comparaison, de nombreuses études démontrent l'intérêt de la co-pyrolyse de mélanges biomasse/plastiques, où

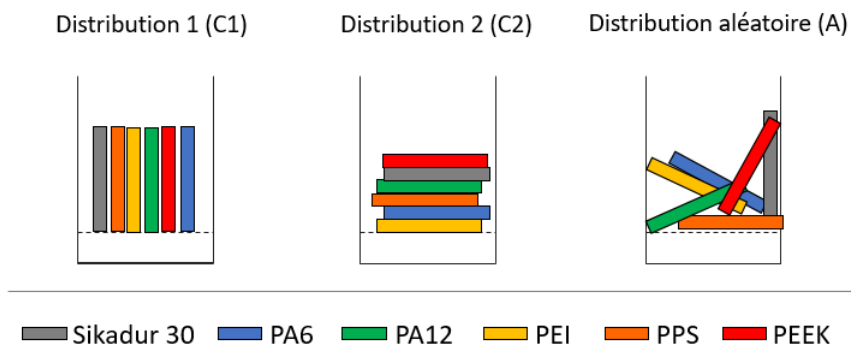


certains plastiques peuvent atteindre leur température de fusion et ainsi améliorer le transfert thermique par contact ou s'infiltrer dans les particules et accélérer les réactions de dégradation (BLOCK et al., 2019). Cette section détaille les essais réalisés avec un mélange hétérogène de composites selon différentes conditions opératoires et en particulier en tenant compte de la répartition des composites au sein du creuset et l'impact de ces conditions sur le rendement.

#### 4.2.1 Paramètres opératoires des essais sur un mélange hétérogène de composites

Cette campagne d'essai consiste à traiter de façon simultanée, au sein du même réacteur, des composites à matrice TP (PA6 et PA12), TD (Sikadur 30) et TS (PEI, PPS et PEEK). La référence des fibres et l'architecture de chaque composite ont été présentés au Chapitre 2.2. Pour rappel, le taux des constituants a été analysé par dégradation chimique au Chapitre 3.1.

Pour cette série d'expériences, trois variables opératoires d'entrée ont été choisie : le débit de vapeur d'eau, la méthode d'introduction et la répartition des composites au sein du creuset (Figure 4.1). Les variables de sortie associées sont le taux de dégradation de la matrice et les propriétés physico-chimiques et mécaniques des fibres récupérées. Les essais sont réalisés en pyrolyse ou en vapo-thermolyse avec un débit d'azote entre 5 et 10 L min<sup>-1</sup> (variable sans influence sur la décomposition de la matrice). En condition de vapo-thermolyse, un débit de vapeur d'eau de 50 g h<sup>-1</sup> est ajouté. Les paramètres de température et de temps ont été choisis en se basant sur les analyses thermogravimétriques à l'échelle laboratoire (Chapitre 3.2). La température de palier a été fixée à 565 °C afin que la matrice PEEK ait atteint sa température de début de dégradation. Compte tenu des résultats obtenus à la section précédente, le temps de palier est fixé à une heure afin de limiter la dégradation des fibres de carbone issues du composite PA12. La vitesse de chauffe est paramétrée à 7 °C min<sup>-1</sup>. Des morceaux de 12 g à 16 g de chaque composite sont introduits directement dans le creuset ou via la vanne à guillotine pour une masse totale de 120 g. L'introduction dans le creuset avant traitement permet de gérer la répartition des composites, les uns par rapport aux autres. Deux distributions ont été spécifiquement étudiées et sont visibles en Figure 4.1. Une première distribution (C1) où les composites sont placés de manière verticale et alternés selon la nature thermique de la dégradation de la matrice (endothermique ou exothermique). Dans la seconde distribution (C2), les échantillons sont empilés horizontalement, les composites se décomposant de façon endothermique sont placés au milieu du mélange. Enfin, l'introduction via la vanne à guillotine lors du palier a également été étudiée, amenant à une répartition aléatoire des échantillons au sein du creuset (distribution A).



**Figure 4.1** – Positionnement des composites au sein du creuset. Pour rappel, les composites PA6, PA12 et PPS ont une réaction de dégradation de type endothermique

Le détail des tests est présenté en Tableau 4.3, pour la nomenclature des essais de recyclage se référer à l'Annexe F. Finalement, les essais sélectionnés permettent de comparer les conditions suivantes :

**Pyrolyse vs vapo-thermolyse** : avec les essais MC1-565\_60\_NP et MC1-565\_60\_NV50 ;

**Méthode d'introduction aléatoire vs verticale** : avec les essais MVA-565\_60\_NP et MC1-565\_60\_NP sous conditions de pyrolyse ;

**Position verticale vs horizontale** : avec les essais MC1-565\_60\_NV50 et MC2-565\_60\_NV50 sous condition de vapo-thermolyse.

**Table 4.3** – Détails des essais de recyclage d'un mélange de composite hétérogène d'une masse totale d'échantillon de 120 g

Nom essai	Introduction échantillon	Distribution échantillon	Température (°C)	Temps palier (min)	Débit eau (g h <sup>-1</sup> )
MVA-565_60_NP	Vanne	A	565	60	0
MC1-565_60_NP	Creuset	C1	565	60	0
MC1-565_60_NV50	Creuset	C1	565	60	50
MC2-565_60_NV50	Creuset	C2	565	60	50

#### 4.2.2 Rendements des essais de mélanges hétérogènes de composites

Le rendement des traitements thermiques réalisés sur les mélanges est présenté dans le Tableau 4.4. En moyenne sur tous les essais, les pertes de masse des composites se situent entre 17 % et 44 % ce qui est cohérent avec les analyses effectuées à l'échelle laboratoire. En comparaison avec ces analyses, le Sikadur 30 a une perte de masse finale de 18 % contre 20 % en ATG et le PA6 et PA12 de 35 % à 41 % contre 45 % et 38 % respectivement en ATG. Le PEI, PPS et PEEK présentent une perte de masse de 20 %, 21 % et 20 % pour des valeurs en ATG de 16 %, 21 % et 23 %. Malgré quelques différences, liées au mode de traitement (dynamique vs isotherme) ainsi qu'aux dimensions des échantillons traités, l'analyse à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote présentent des résultats similaires.

Il est important de relier cette perte de masse à la quantité de matrice qui s'est décomposée. Pour cela les taux de dégradation de matrice  $y_m$  par composite et par catégorie de matrice ont été calculés. La dégradation des matrices Sikadur 30 et PA6 est satisfaisante avec une valeur de  $y_m$  allant respectivement de 82 % à 94 % et de 97 % à 100 %. Pour le composite PA12, les taux moyens  $y_m$  varient de 97 % à 118 % selon les essais, ce qui traduit une dégradation complète de la matrice et aussi un début de dégradation de la fibre ( $y_m > 100$  %). En regard des résultats des essais individuels, on peut noter que les valeurs de rendement sont proches. Ainsi la condition décrite comme sévère a peu d'impact sur la dégradation des fibres. Enfin, concernant les composites PEI, PPS et PEEK la dégradation de la matrice reste faible avec des taux allant de 41 % à 62 %. Les valeurs de rendement pour les matrices PEI et PPS sont proches des essais réalisés individuellement en condition sévère. On en conclut que les conditions élevées de température et de temps appliquées précédemment en section 4.1 n'ont pas eu une influence significative sur la dégradation de ces matrices TS.

En regardant ces résultats par catégorie de matrice, quelles que soient les conditions d'essai, les composites TD et TP présentent une décomposition de matrice satisfaisante. Par conséquent, le recyclage de la fibre de carbone est possible pour ces matériaux. Les composites TS

---

atteignent au maximum une moyenne de 55 % de décomposition de matrice et aucun essai n'a permis d'extraire la fibre de carbone. Le traitement thermique à ces conditions de température et d'atmosphère est inadapté pour les composites PEI, PPS et PEEK et le recyclage de leur fibre de carbone est impossible.

### Pyrolyse vs vapo-thermolyse

L'impact de la vapeur d'eau sur le recyclage de mélange de composites a été analysé grâce aux essais MC1-565\_60\_NP (MC1P) et MC1-565\_60\_NV50 (MC1V). La perte de masse et la décomposition de la matrice sont légèrement favorisées en vapo-thermolyse pour les composites PEI, PPS et PEEK. La vapeur d'eau est également plus favorable pour la décomposition du Sikadur 30 avec une amélioration du taux  $y_m$  de 6 %. Par contre, pour le cas des polyamides, la pyrolyse amène à une décomposition de la matrice plus sévère avec des taux  $y_m$  de 100 % pour le PA6 et 118 % pour le PA12, contre respectivement 97 % et 97 % en vapo-thermolyse. Comme pour le composite PA6 (OLIVEIRA NUNES, A., 2015), la vapo-thermolyse permet de préserver l'intégrité des fibres issues du composite PA12, elle semble donc à privilégier également pour cette matrice.

### Influence de la position et de la méthode d'introduction des échantillons

Dans un premier temps, l'influence de la répartition des composites au sein du creuset a été étudiée via les essais MC1-565\_60\_NV50 présentant une distribution verticale et MC2-565\_60\_NV50 (MC2V) présentant une distribution horizontale. Une augmentation globale de la perte de masse a été observée pour tous les composites lors de l'essai MC2V. En effet, les taux  $y_m$  des composites PEI, PPS et PEEK en distribution C1 sont de 44 %, 47 % et 43 % et atteignent les valeurs 49 %, 55 % et 62 % en distribution C2. En moyenne, la décomposition des matrices TS a augmenté avec le passage à la répartition horizontale. Le PEEK semble le plus impacté par ce changement (+19 %), ce qui s'explique par sa surface directement en contact avec le gaz et la vapeur d'eau (cf Figure 4.1) et une autre au contact du Sikadur 30 (matrice à comportement exothermique). On suppose qu'à cet endroit du creuset la température et l'atmosphère sont plus favorables à la décomposition du PEEK. Le composite PA12 présente également un taux  $y_m$  plus élevé en distribution C2 avec 111 % contre 97% en distribution C1. Ce dernier se situant au centre des composites répartis horizontalement, la vapeur d'eau n'a probablement pas diffusé uniformément au sein du lit d'échantillon, l'effet bénéfique de la vapo-thermolyse n'ayant alors pas pu se développer. En conclusion, la distribution horizontale amène à une décomposition de matrice plus importante mais elle favorise les hétérogénéités au sein du mélange dans l'épaisseur du lit de composites. La distribution verticale, bien que moins efficace, laisse plus de chance aux flux de gaz et de vapeur d'eau de circuler au travers du mélange aboutissant à une dégradation plus homogène entre les composites. On suppose également qu'elle permet un écoulement plus facile de la matrice à l'état fondu.

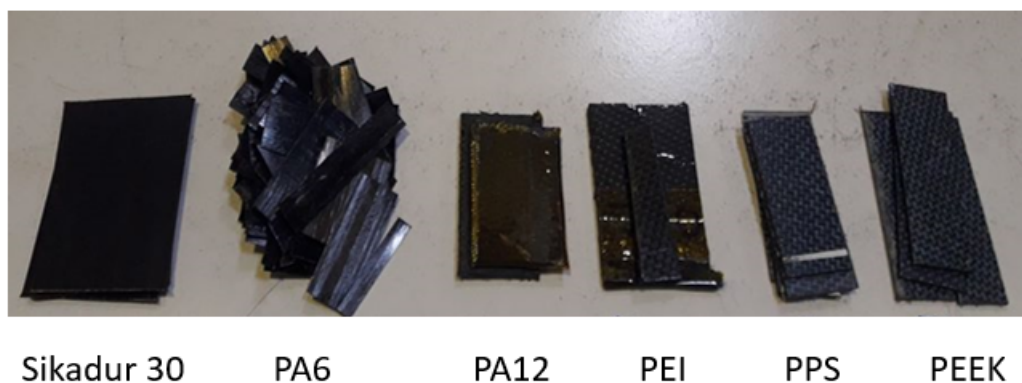
Enfin, l'influence de la méthode d'introduction a été étudiée grâce à l'essai MVA-565\_60\_NP (MVAP), où les composites ont été introduits au palier via la vanne à guillotine amenant à une répartition aléatoire au sein du creuset (distribution A). La géométrie initiale des morceaux de composites en fonction du type de matrices, visible en Figure 4.2, a permis d'identifier les résidus solides des différents composites (Figure 4.3). La majorité des composites se sont placés de façon horizontale hormis un seul composite identifié comme le PEEK. Il est également possible d'observer une quantité importante de char et des effets de d'adhésion entre les composites. Ceci est certainement dû à la fusion successive (voir  $T_f$  des polymères au Chapitre 2.2.1) puis à la carbonisation de certaines matrices amenant à la formation d'un agglomérat comme le montre la Figure 4.3. L'essai MVAP présente des pertes de masses quasi identiques à l'essai MC2V à l'exception du PEEK. Le taux de dégradation de ce dernier est de 42 % pour l'essai MVAP contre 62 % pour l'essai MC2V. Or, si l'on compare avec l'introduction dans le creuset en pyrolyse en position verticale (essai MC1P), le taux  $y_m$

**Table 4.4** – Perte de masse et pourcentage de dégradation de la matrice des essais de mélange

Essais	Perte de masse (%)	Taux de dégradation de matrice $y_m$ (%)	Taux $y_m$ par classe de matrice (%)
MVA-565_60_NP (MVAP)	Sikadur 30 : 19	Sikadur 30 : 93	
	PA6 : 34	PA6 : 98	Thermodurcissable : 93
	PA12 : 42	PA12 : 114	Thermoplastique : >100
	PEI : 21	PEI : 51	Thermostable : 48
	PPS : 22	PPS : 50	
	PEEK : 18	PEEK : 42	
MC1-565_60_NP (MC1P)	Sikadur 30 : 17	Sikadur 30 : 82	
	PA6 : 35	PA6 : 100	Thermodurcissable : 82
	PA12 : 44	PA12 : 118	Thermoplastique : >100
	PEI : 18	PEI : 41	Thermostable : 43
	PPS : 19	PPS : 47	
	PEEK : 17	PEEK : 41	
MC1-565_60_NV50 (MC1V)	Sikadur 30 : 18	Sikadur 30 : 88	
	PA6 : 34	PA6 : 97	Thermodurcissable : 88
	PA12 : 37	PA12 : 97	Thermoplastique : 97
	PEI : 19	PEI : 44	Thermostable : 45
	PPS : 19	PPS : 47	
	PEEK : 18	PEEK : 43	
MC2-565_60_NV50 (MC2V)	Sikadur 30 : 19	Sikadur 30 : 94	
	PA6 : 35	PA6 : 98	Thermodurcissable : 94
	PA12 : 42	PA12 : 111	Thermoplastique : >100
	PEI : 21	PEI : 49	Thermostable : 55
	PPS : 23	PPS : 55	
	PEEK : 26	PEEK : 62	

---

du PEEK est de 41 %. L'impact de la méthode d'introduction des échantillons n'a pas d'influence sur le PEEK au contraire de sa position dans le creuset. Le PEI et le PPS étant peu sensibles à la vapeur d'eau, la conclusion précédente établie pour le PEEK peut être généralisée à l'ensemble des composites à matrices TS. Pour les autres catégories de matrice, il est difficile d'imputer la dégradation élevée à la seule méthode d'introduction, il s'agit certainement de phénomènes combinés. Notamment, il ne faut pas négliger l'impact de la chauffe des matériaux jusqu'à la température de palier, lente pour le chargement préalable des échantillons dans le creuset et très rapide pour l'introduction via la vanne guillotine.



---

**Figure 4.2** – Composite pour l'essai MVA-565\_60\_NP (ou MVAP) introduit dans la vanne à guillotine avant recyclage



**Figure 4.3** – Solide résiduel récupéré à la fin de l'essai MVA-565\_60\_NP (MVAP). Essai de pyrolyse avec un palier d'une heure à 565°C et introduction des échantillons par la vanne guillotine

## Discussion

L'impact de la vapeur d'eau, de la méthode d'introduction des composites et de leur position dans le creuset ont été étudiés par le biais de 4 essais : en pyrolyse avec introduction par la vanne à guillotine (MVAP), en pyrolyse et vapo-thermolyse avec une introduction verticale

**Table 4.5** – Influence des paramètres sur la dégradation de la matrice ; (+) dégradation plus importante (-) ralentissement de la dégradation

Composite	Essai pour $y_m$ max	Influence va- peur eau	Influence position	Influence vanne
Sikadur 30	MC2-565_60_NV50	Oui (+)	Oui (+)	Non concluant
PA6	MC1-565_60_NP	Oui (-)	Oui (+)	Non concluant
PA12	MC1-565_60_NP	Oui (-)	Oui (+)	Non concluant
PEI	MVA-565_60_NP	Non	Oui (+)	Non
PPS	MC2-565_60_NV50	Non	Oui (+)	Non
PEEK	MC2-565_60_NV50	Non	Oui (+)	Non

dans le creuset (MC1P et MC1V) et en vapo-thermolyse avec une introduction horizontale dans le creuset (MC2V). La réponse étant différente selon la nature de la matrice, le détail de l'influence des paramètres opératoires pour chaque échantillon est présenté en Tableau 4.5. La dégradation des matrices TS PEI, PPS et PEEK n'est influencée que par la position des échantillons dans le creuset. Malgré des taux de dégradation plus faibles, l'introduction des composites directement dans le creuset et de façon verticale est souhaitable pour une meilleure homogénéité de dégradation. La décomposition des matrices Sikadur 30 et PA12 est influencée par la présence de vapeur d'eau ainsi que par la position des composites. Le composite PA6 n'est que légèrement dépendant de ces paramètres dans ces conditions puisque son taux de dégradation de matrice  $y_m$  reste relativement similaire pour les 4 essais. Comme démontré par OLIVEIRA NUNES, A., même si la cinétique de traitement est plus favorable en vapo-thermolyse, le paramètre opératoire le plus important pour ce matériau est la température qui conduit déjà à une dégradation de 94 % pour une température de 400°C. Tous les essais ayant été réalisés à 565 °C, il est donc cohérent d'observer peu de variations du taux de dégradation sur le composite PA6. Par conséquent, l'impact de la méthode d'introduction des composites n'a pas été mis en évidence sur les matrices TD et TP. Du point de vue d'une stratégie industrielle de traitement de mélanges de composites, indépendamment du placement des échantillons, la vapo-thermolyse est à préférer. En effet, en présence de vapeur d'eau, la décomposition des matrices TD et TP est la plus satisfaisante, améliorant par conséquent la quantité de fibres valorisables. Cependant, ces essais de mélange ont montré que les conditions choisies ne permettent en aucun cas la récupération de fibres issues des matrices TS. Seules les fibres de carbone issues de la décomposition des matrices PA6, PA12 et Sikadur 30 sont isolables. Il convient maintenant de réaliser les caractérisations physico-chimiques et mécaniques pour évaluer plus précisément le potentiel de réutilisation de ces fibres.

### 4.3 Caractérisations des solides sortants récupérés après les essais sur les mélanges de composites

Le solide sortant récupéré dans le creuset en fin d'essai de mélange est caractérisé afin d'estimer l'influence des conditions de traitement sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des fibres. Pour cela, la morphologie de tous les échantillons est préalablement observée au microscope électronique à balayage. Les fibres pouvant être extraites, c'est-à-dire les fibres issues des composites Sikadur 30, PA6 et PA12 sont ensuite caractérisées pour déterminer leur densité et résistances mécaniques après recyclage.

### 4.3.1 Analyses morphologiques des solides sortants

Les solides sortants de chaque essai de mélange ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage environnemental ou de table. L'aspect de surface des fibres étant plutôt similaire, il a été décidé de présenter seulement deux séries de résultats : des clichés réalisés en MEB environnemental sur un seul essai et une comparaison au MEB de table de l'aspect des fibres en pyrolyse et vapo-thermolyses. En revanche, tous les clichés MEB non présentés sont pris en compte dans la détermination des diamètres moyens des rCFs.

#### Aspect général du sortant solide après traitement thermique

La morphologie des échantillons après l'essai MVAP a été analysée finement par MEB environnemental à 8 kV. Les fibres vierges T700 et T300 ont également été caractérisées et sont présentées en Figure 4.4 afin de pouvoir qualifier par comparaison l'aspect des rCFs. Ces deux fibres ont, à l'état vierge, une surface bien distincte ; alors que la fibre T700 a une surface lisse, la fibre T300 possède une surface striée induite par son procédé de fabrication. Une fibre de carbone recyclée convenable pour être réutilisée devrait, dans l'idéal, présenter une surface exempte de défauts. Les images MEB de l'essai MVAP à une magnitude de  $\times 3200$  pour les fibres et  $\times 400$  pour les solides non dissociables (fibres et résidus de matrice) sont visibles en Figure 4.5. Chaque cliché de fibres ou solide est représentatif de la série de données des observations.

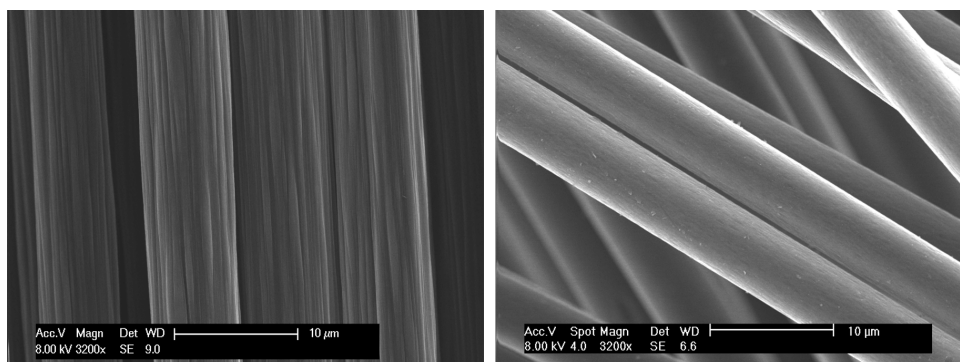
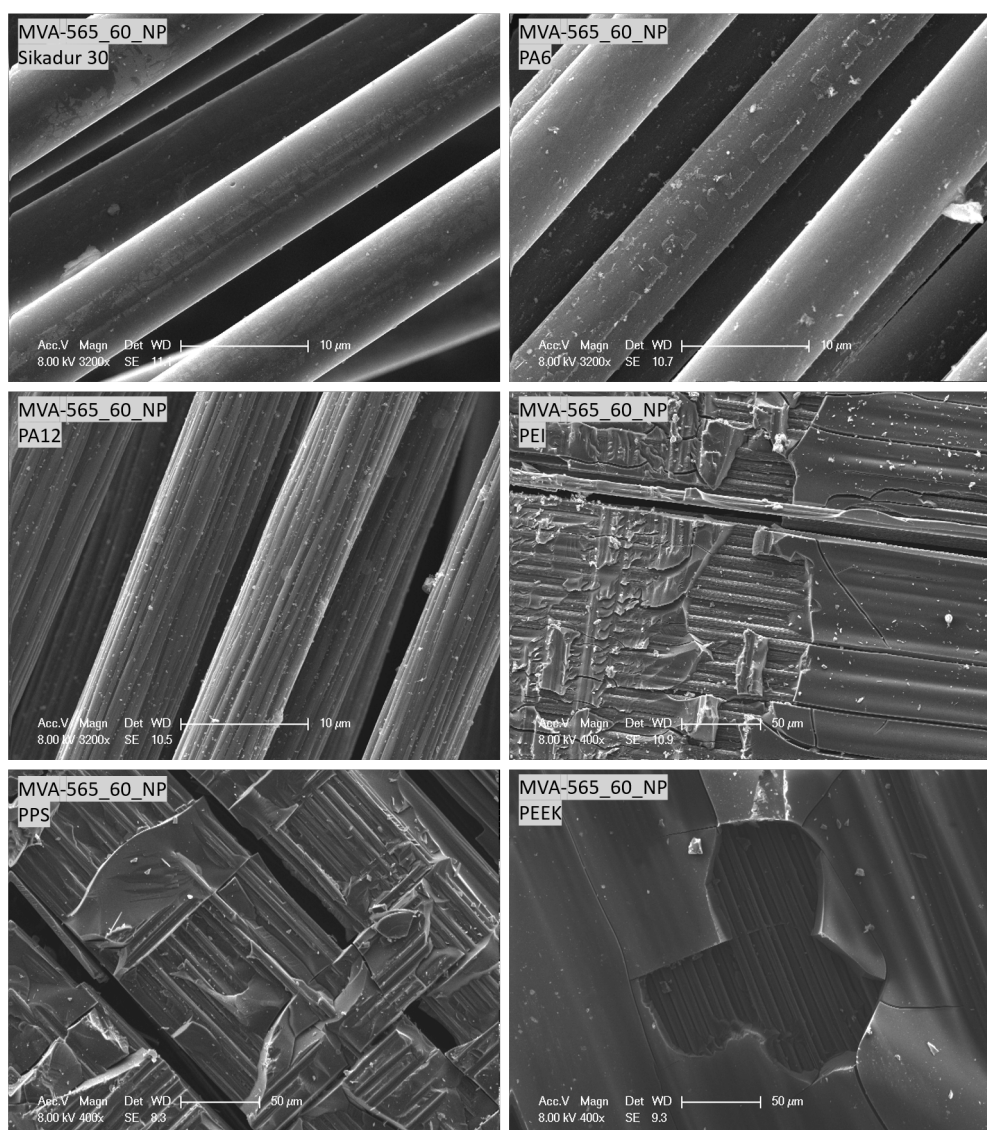


Figure 4.4 – Morphologie des fibres référence T300 et T700 désensimées (8 kV  $\times$  3200)

Les fibres recyclées issues du Sikadur 30 et des polyamides sont les seules à avoir pu être extraites. En adéquation avec le rendement du recyclage, les fibres du Sikadur 30 et du PA6 présentent des traces de matrice à leur surface. Cependant, il est possible de reconnaître localement la texture de la fibre T700 d'origine. La surface de la fibre issue du PA12 est exempte de matrice laissant apparaître les stries caractéristiques de la fibre T300. Sur cette fibre, il est difficile de relever des signes de dégradation comme pourrait l'indiquer le taux de matrice dégradée supérieur à 100 %. À noter que sur ces 3 échantillons, en particulier les polyamides, de nombreux points blancs sont visibles au microscope avec le détecteur d'électrons secondaires. Ces particules indiquent la présence d'un dépôt et proviennent certainement du char généré par la décomposition des polyamides ou bien des polymères TS. Alors que les fibres des matrices TD et TP présentent une surface relativement dépourvue de matrice, les solides sortants des composites PEI, PPS et PEEK montrent des fibres encore imprégnées de résidus de matrice. On remarque pourtant que l'interface fibre/matrice est fragile puisque le solide présente des déchirures à certains endroits, créées lors de sa manipulation. À noter que les résidus de matrice à la fois retrouvés sur les fibres et dans les composites à matrices TS ne sont pas chimiquement et structurellement identiques à la matrice initiale. Ces observations sont cohérentes avec le taux de dégradation des matrices TS de 48 %. Il s'agit maintenant de comparer la morphologie respective des fibres obtenues après pyrolyse et vapo-thermolyses.





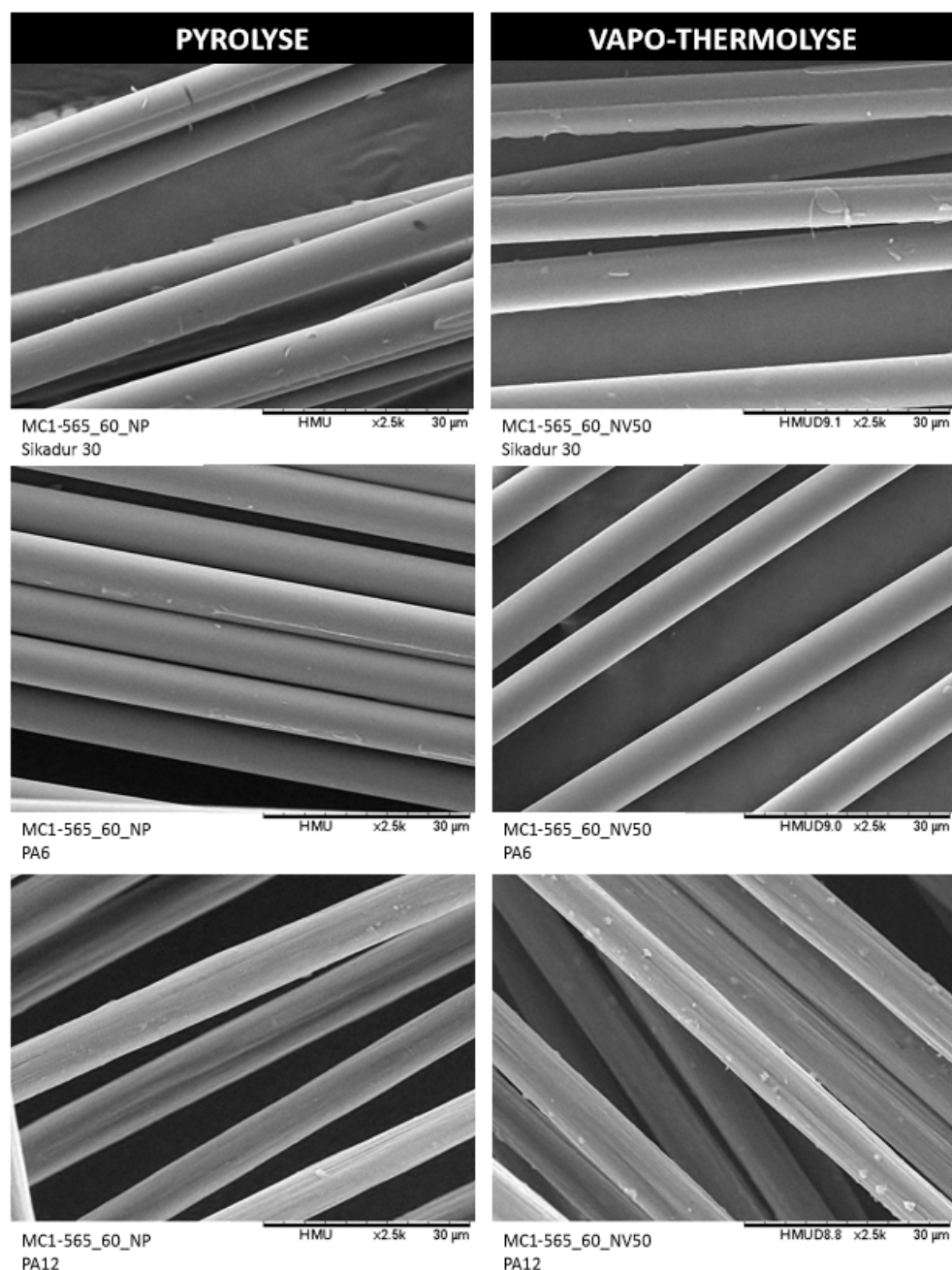
**Figure 4.5** – Morphologie des solides sortants de l'essai MVAP (Sikadur 30 ; PA6 ; PA12 ; PEI ; PPS ; PEEK). Essai de pyrolyse, palier à 565 °C d'une heure avec introduction des échantillons par la vanne guillotine (8 kV × 3200, × 400)

### Influence de la pyrolyse et de la vapo-thermolyse sur l'aspect des fibres récupérées

Les fibres issues des essais MC1P et MC1V ont été analysées aux MEB de table TM300 et comparées dans le but de déterminer l'impact de la vapeur d'eau sur leur morphologie de surface. Les résultats sont présentés en Figure 4.6. De légères différences sur l'aspect des fibres peuvent être relevées entre pyrolyse et vapo-thermolyse. La surface des rCFs issues du PA6 semble plus lisse en présence de vapeur d'eau pour des taux  $y_m$  quasi similaires avec 100 % pour l'essai MC1P et 98 % pour l'essai MC1V. Cette observation a déjà été relevée par OLIVEIRA NUNES, A. dans ses travaux sur l'optimisation du recyclage thermique des composites PA6 mais à des ratios masse d'eau/masse composite plus élevés. Sur notre essai, il est très difficile de conclure si cet aspect plus lisse est lié à la vapeur d'eau ou à la zone d'observation du matériau. La surface de la fibre issue du Sikadur 30 semble inchangée entre



la pyrolyse et la vapo-thermolyse et de nombreuses zones de résine non dégradée sont encore présentes, de manière non uniforme. La présence de ces zones est cohérente avec les taux de dégradation de Sikadur 30 (82 % et 88 %) présentés au tableau 4.4. Concernant la fibre issue du PA12, des résidus de matrice sont visibles pour l'essai MC1V ce qui est cohérent avec son taux de dégradation de matrice de 97 % plus faible que pour l'essai en pyrolyse MC1P (118 %).



**Figure 4.6** – Morphologie des fibres extractibles des essais MC1P sans vapeur d'eau et MC1V avec vapeur d'eau (Sikadur 30 ; PA6 ; PA12). Essai de pyrolyse et vapo-thermolyse, palier à 565 °C d'une heure avec introduction des échantillons dans le creuset (15 kV × 2500)

Pour conclure, la vapeur d'eau a peu ou pas d'impact direct sur la morphologie de la fibre après traitement. Dans notre cas, elle semble surtout influencer la cinétique de dégradation de la matrice impliquant plus ou moins de résidus de résine en surface des fibres. Cependant, ces essais ont été réalisés avec des mélanges, à un ratio masse d'eau/masse de composite faible du fait du grand nombre de composites présent au sein du creuset (conséquence du poids et volume de chaque échantillon). A un ratio plus important, comme présenté par OLIVEIRA NUNES, A. et YE, S.Y., la différence entre pyrolyse et vapo-thermolysse est plus marquée, à l'avantage de cette dernière.

### Analyse des diamètres des fibres de carbone

Les diamètres des fibres recyclées et vierges ont été mesurés par traitement d'images à partir des clichés pris au MEB. Au minimum 30 mesures pour chaque répétition ont été réalisées. Les résultats, pour les 4 conditions opératoires, sont présentés dans le Tableau 4.6. Les fibres issues du Sikadur 30 et PA6 présentent, sur la moyenne des essais, un diamètre de  $6,89\ \mu\text{m}$  et  $6,96\ \mu\text{m}$ , valeurs légèrement plus élevées que la fibre T700 de diamètre mesuré à  $6,87\ \mu\text{m}$ . Ces résultats sont cohérents avec le taux de dégradation de matrice  $y_m$  proche des 100 % et l'état de surface indiquant la présence de matrice sur ces deux rCFs.

**Table 4.6** – Diamètres mesurés des fibres extraites des composites Sikadur 30, PA6 et PA12 pour les quatre essais de mélange

Echantillon	T700	Sikadur 30				moyenne
		MVAP	MC1P	MC1V	MC2V	
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	6,87	6,80	6,94	6,81	6,99	6,89
Ecart type ( $\mu\text{m}$ )	0,27	0,59	0,19	0,26	0,28	0,33
Taux $y_m$ (%)	n.a.	93	82	88	94	89

Echantillon	T700	PA6				moyenne
		MVAP	MC1P	MC1V	MC2V	
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	6,87	6,82	6,98	6,98	7,04	6,96
Ecart type ( $\mu\text{m}$ )	0,27	0,37	0,24	0,26	0,31	0,295
Taux $y_m$ (%)	n.a.	98	100	97	98	98

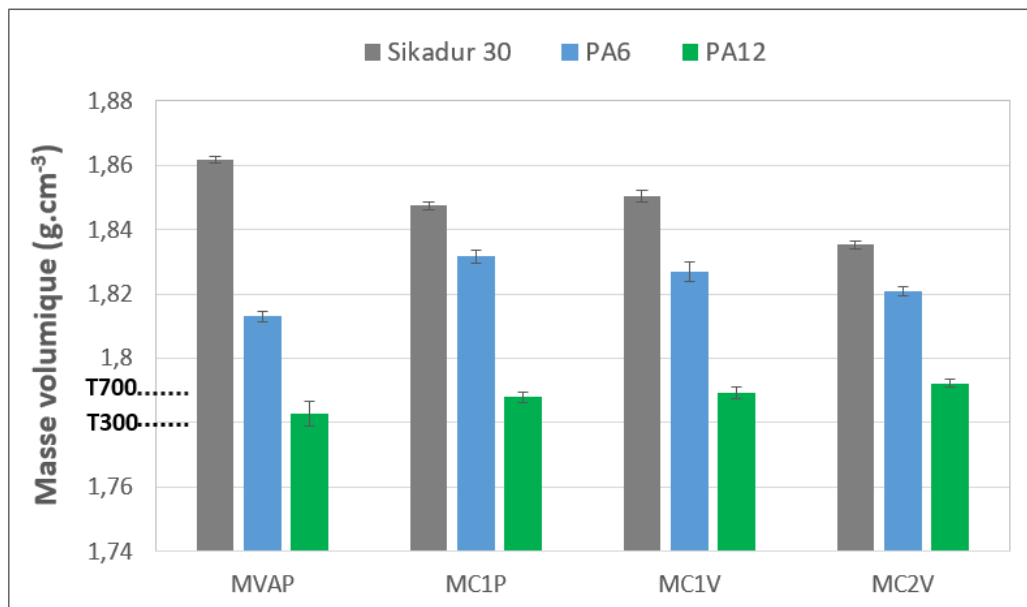
Echantillon	T300	PA12				moyenne
		MVAP	MC1P	MC1V	MC2V	
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	7,34	6,95	7,20	7,14	7,20	7,12
Ecart type ( $\mu\text{m}$ )	0,42	0,57	0,42	0,44	0,61	0,51
Taux $y_m$ (%)	n.a.	114	118	97	111	110

La moyenne des diamètres des fibres issues du PA12 de 7,12  $\mu\text{m}$  est, à l'inverse, inférieure à la valeur de la référence (7,34  $\mu\text{m}$ ). Conformément au calcul du rendement, ces fibres ont bien été dégradées en surface. Les écarts types générés sur cette fibre sont élevés en comparaison de ceux obtenus pour le Sikadur 30 et PA6. Contrairement à la fibre T700, la fibre T300 a un profil en coupe à l'état initial non parfaitement circulaire (M.-I. WANG et al., 2020) qui peut s'accroître avec la dégradation de la fibre (OH et al., 2016). La moyenne des différents essais a permis de valider les observations précédentes pour les trois rCFs. Néanmoins, il semble difficile de comparer les conditions de mélange entre elles puisque les fibres sont sensibles à la variabilité induite par la sélection des fibres à analyser au MEB. La seule dissemblance entre ces essais est l'écart type, où on remarque des valeurs plus importantes sur l'essai MVAP provenant de la position aléatoire des composites dans le creuset.

Cette détermination du diamètre des fibres recyclées, malgré le nombre de mesures, reste une analyse très locale. Elle permet d'une part de mieux interpréter les valeurs de rendement et d'autre part d'affiner les résultats des tests mécaniques, puisque reprises dans le calcul des propriétés mécaniques par l'essai de traction sur monofilament. Finalement puisqu'aucune des fibres n'a gardé son diamètre initial, cela pourrait sous-entendre d'autres changements physiques liés aux rendements des traitements obtenus. En complément, à une échelle moins locale, l'analyse de la densité des fibres a été envisagée.

#### 4.3.2 Densité des fibres de carbone recyclées

La masse volumique des fibres après traitement thermique de recyclage a été mesurée au pycnomètre à hélium, sur des échantillons de 1 à 2 g de rCFs. La densité est alors exprimée comme le rapport de la masse volumique des fibres et de l'eau. Les résultats, selon l'origine de la fibre et le type d'essai, sont respectivement présentés en Figure 4.7 et Tableau 4.7. Pour rappel, les composites Sikadur 30 et PA6 contiennent une fibre T700 et le composite PA12 une fibre T300. Les densités de ces deux fibres de carbone références ont également été analysées et sont respectivement de 1,79 et 1,78.



**Figure 4.7** – Comparaison des densités des fibres extraites des composites Sikadur 30, PA6 et PA12 pour les quatre essais de mélange

**Table 4.7** – Densités mesurées des fibres extraites des composites Sikadur 30, PA6 et PA12 pour les quatre essais de mélange.

Echantillon	T700	Sikadur 30			
		MVAP	MC1P	MC1V	MC2V
Masse volumique (g cm <sup>-3</sup> )	1,7924	1,8617	1,8474	1,8502	1,8353
Ecart type (g cm <sup>-3</sup> )	0,0006	0,0011	0,0011	0,0018	0,0011
Taux $y_m$ (%)	n.a.	93	82	88	94

Echantillon	T700	PA6			
		MVAP	MC1P	MC1V	MC2V
Masse volumique (g cm <sup>-3</sup> )	1,7924	1,8130	1,8317	1,8270	1,8209
Ecart type (g cm <sup>-3</sup> )	0,0006	0,0015	0,0021	0,0030	0,0015
Taux $y_m$ (%)	n.a.	98	100	97	98

Echantillon	T300	PA12			
		MVAP	MC1P	MC1V	MC2V
Masse volumique (g cm <sup>-3</sup> )	1,7838	1,7827	1,7879	1,7891	1,7922
Ecart type (g cm <sup>-3</sup> )	0,001	0,0038	0,0016	0,0018	0,0013
Taux $y_m$ (%)	n.a.	114	118	97	111

Les fibres de carbone issues du Sikadur 30 présentent, selon les essais, une densité entre 1,84 et 1,86. Ces mesures, plus élevées que la référence, sont cohérentes avec les taux de dégradation  $y_m$  calculés précédemment. En effet, on peut supposer qu'il reste des résidus de matrice en surface des fibres ayant pour conséquence une augmentation de la densité. Cette conclusion est aussi valable pour les fibres issues du PA6 avec des densités comprises entre 1,81 et 1,83, pour une dégradation de la matrice quasi de 100 %. A noter que ces résidus de matrice ne sont chimiquement pas équivalents à la matrice de départ et que de chars non volatiles, générés lors de la décomposition thermique, peuvent être présent en surface des fibres. Dans le cas particulier du Sikadur, cette différence peut être lié également aux charges minérales intégrées à la matrice (silice).

Malgré un rendement supérieur, la densité des fibres issues du PA12 est similaire à la valeur référence T300. La dégradation de la fibre (relevée par le calcul de  $y_m$ ) implique une perte de masse ce qui traduit une diminution du volume sans perte de densité. La fibre de carbone pouvant être assimilée à un cylindre, son volume s'écrit :

$$V_c = \frac{\pi}{4} \times \varnothing^2 \times h \quad (4.1)$$

Avec :  $\varnothing$  le diamètre en  $\mu\text{m}$  et  $h$  la hauteur de la fibre en  $\mu\text{m}$

---

En estimant que la dégradation aux extrémités de la fibre est très faible par rapport à la dégradation de sa surface latérale, alors la variation du volume implique nécessairement une variation de diamètre.

Les mesures trouvées au pycnomètre hélium sont cohérentes avec le rendement du recyclage. A noter qu'environ 2 g d'échantillon sont prélevés pour les essais sur une masse de 12 g à 16 g de rCFs récupérées de chaque composite, pour chaque condition de traitement. Cette mesure n'est représentative que d'une partie de l'ensemble des fibres récupérées après traitement. Elle permet tout de même de confirmer les hypothèses sur la présence de résidus de matrice dans les échantillons issus du Sikadur 30 et PA6. Au travers des analyses morphologiques, des mesures de diamètres et de densités, il apparaît que les fibres récupérées après traitement thermique puissent être réutilisables malgré la présence de résidus à la surface. Cependant, la qualité principale d'une fibre de carbone réside dans ses propriétés mécaniques et il convient de les évaluer.

### 4.3.3 Tests de traction sur monofilament des fibres issues des mélanges de composites

Des tests de traction sur monofilament ont été réalisés sur les fibres de référence T700 et T300 ainsi que sur les fibres issues des composites Sikadur 30, PA6 et PA12. Pour rappel, seules ces fibres ont pu être extraites à la suite des traitements thermiques de mélanges. La contrainte à la rupture ainsi que les données statistiques associées ont été calculées. Les diamètres des fibres relevés précédemment par analyse optique ont été pris en compte dans la détermination des contraintes. En effet, il est important d'actualiser le diamètre des rCFs, la géométrie de la fibre influençant directement ses performances mécaniques. Il est évident, à la lecture de l'Equation 2.4 qu'une fibre recyclée, ayant sa surface endommagée de façon homogène hors défaut, aura une estimation de sa contrainte à la rupture plus exacte en prenant son diamètre réel et mesuré, plutôt que le diamètre initial issu de la référence.

Les données mécaniques des rCFs issues de chaque composite ainsi que leur indice CRM sont détaillés dans le Tableau 4.8. Ce dernier est un paramètre important dans l'estimation de la qualité industrielle de la fibre de carbone recyclée. Il est calculé à partir des données mécaniques du fournisseur (voir 2.4.3). Les différentes fibres provenant des quatre essais de mélange ont toutes des contraintes à la rupture inférieures à la valeur référence du fournisseur. La réponse à l'essai de traction sur monofilament varie selon l'origine de la rCF. Les fibres du Sikadur 30 présentent une contrainte à la rupture allant de 3854 MPa à 4640 MPa correspondant à un indice CRM de 79 % pour l'essai MVAP et de 95 % pour l'essai MC1P. D'après les analyses morphologiques, les fibres n'étaient pas totalement propres en surface. Les résidus de matrice ont pu engendrer des concentrations de contraintes amenant à une rupture prématurée de la fibre (PIMENTA et al., 2012). Néanmoins, il semblerait qu'il y ait une valeur seuil dans le taux de dégradation de la matrice générant ou non des nodules de résine de taille critique. En effet, si l'on regarde l'essai MC1P, la contrainte à la rupture est la plus élevée et est très proche de celle de la fibre T700 vierge. Il se pourrait alors que les résidus de matrice charges recouvrent encore de façon homogène la surface et n'auraient pas d'impact négatif sur la résistance en traction. Au global, la conservation des propriétés mécaniques des fibres issues du Sikadur 30 est satisfaisante mais il n'est pas possible de déterminer clairement quelle condition de mélange serait la plus favorable.

Les fibres issues du PA6 présentent des propriétés mécaniques plus faibles que celles issues du Sikadur 30 avec des contraintes à la rupture de 3266 MPa à 4170 MPa. Une nette distinction dans l'indice CRM est visible entre l'essai MC1P sous pyrolyse (67 %) et l'essai sous vapo-thermolyse MC1V (84 %). Comme observé précédemment, la surface de la fibre PA6 est plus propre en présence de vapeur d'eau, limitant les zones de concentration de contraintes. La position du composite semble également avoir un impact, certainement lié à l'hétérogénéité dans la dégradation de la matrice.

**Table 4.8** – Résultats des essais de traction sur monofilament et paramètres statistiques associés des fibres extraites des composites Sikadur 30, PA6 et PA12, traités en mélanges

Echantillon	Sikadur 30			
	MVAP	MC1P	MC1V	MC2V
Contrainte à la rupture (MPa)	3854	4640	3917	4608
Ecart type (MPa)	853	1203	1046	830
Intervalle de confiance à 95% (MPa)	434	277	216	206
Indice CRM (%)	79	95	81	94
Taux $y_m$ (%)	93	82	88	94

Echantillon	PA6			
	MVAP	MC1P	MC1V	MC2V
Contrainte à la rupture (MPa)	4170	3266	4100	3544
Ecart type (MPa)	713	802	1009	768
Intervalle de confiance à 95% (MPa)	288	191	237	182
Indice CRM (%)	85	67	84	72
Taux $y_m$ (%)	98	100	97	98

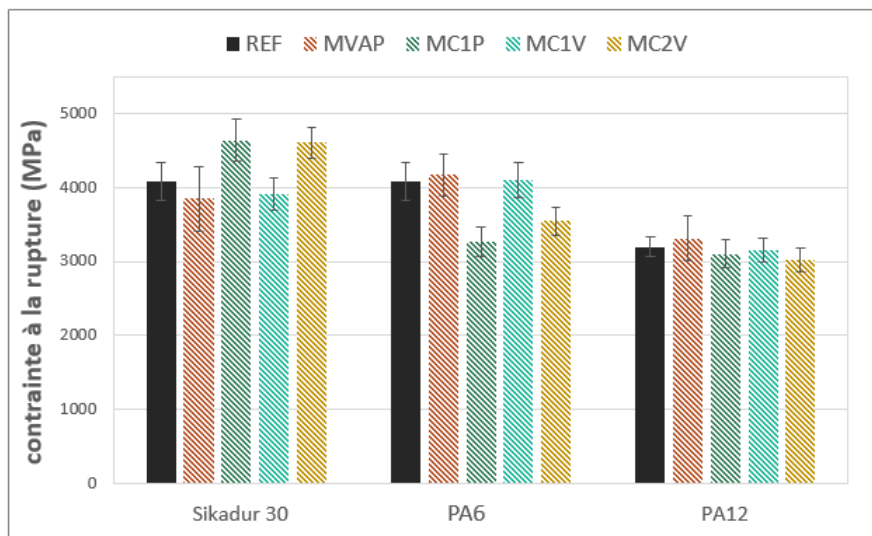
Echantillon	PA12			
	MVAP	MC1P	MC1V	MC2V
Contrainte à la rupture (MPa)	3309	3106	3155	3014
Ecart type (MPa)	632	828	682	667
Intervalle de confiance à 95% (MPa)	306	192	170	160
Indice CRM (%)	94	89	89	85
Taux $y_m$ (%)	114	118	97	111

Enfin pour les rCFs du composite PA12, les valeurs de contraintes à la rupture allant de 3014 MPa à 3309 MPa sont proches de la valeur fournisseur de la fibre T300 à 3530 MPa. Malgré le fait que le calcul du rendement de l'essai mettait en évidence une perte de masse de la fibre, l'indice CRM reste satisfaisant avec une moyenne de 89 % sur tous les essais. Il est bien essentiel de considérer le diamètre réel de la fibre après traitement dans le calcul de la contrainte en traction pour permettre une estimation plus précise de la conservation des propriétés mécaniques. L'écart avec la valeur référence pourrait être lié aux défauts de surface ou internes révélés par la décomposition progressive de la fibre de carbone. Sur ce matériau, les conditions de l'essai de mélange ont peu d'influence sur la résistance en traction des fibres.

## Interprétation de l'intervalle de confiance

Comme attendu les écarts types sont élevés et sont caractéristiques de ce type de mesures. En effet, la présence de résidus de matrice ou de défauts en surface sont des phénomènes aléatoires influençant fortement les propriétés mécaniques. Les conditions de traitement, favorisant les hétérogénéités dans la dégradation, accentuent également ce phénomène. Par conséquent, il est important d'interpréter les écarts types pour apporter une réponse la plus précise possible. Pour cela, les intervalles de confiance ont été calculés tels que décrits au Chapitre 2 (Tableau 4.8). A noter que pour le calcul de ces intervalles de confiance, on considère que l'incertitude sur la contrainte vient principalement de l'incertitude sur la mesure de la force (coefficient de variation 25 %) négligeant ainsi la contribution de l'incertitude sur le diamètre (coefficient de variation 5 %). Pour l'analyse statistique c'est la valeur mesurée des fibres références T700 et T300 qui est prise en compte puisqu'aucun écart type n'est donné dans les fiches techniques fournisseurs. Ces fibres ont des contraintes à la rupture mesurées de 4081 MPa et de 3196 MPa, plus faibles que les valeurs données par le fournisseur de 4900 MPa et 3530 MPa respectivement. Ceci s'explique par les différences entre notre protocole et le protocole industriel mais également par les dispersions importantes sur la mesure. Toutefois, ces résultats sont en accord avec la littérature pour les mêmes protocoles d'essai sur monofilament (LANGSTON, 2016).

Les valeurs moyennes des contraintes des différentes fibres encadrées par leur intervalle de confiance à 95% sont présentées en Figure 4.8. La majorité de ces intervalles se chevauchent, il est légitime de se questionner sur la représentativité de ces résultats. Pour les fibres issues du PA12, compte tenu de leur intervalle de confiance proche, il ne semble pas y avoir de variation de la contrainte en fonction des conditions opératoires. Toutes les rCFs se trouvent dans la zone d'incertitude de la fibre T300, on peut considérer que la perte de propriétés mécaniques est négligeable en se basant sur la valeur mesurée de la fibre vierge.



**Figure 4.8** – Contrainte moyenne à la rupture encadrée aux intervalles de confiance à 95 % des fibres extraites des composites Sikadur 30, PA6 et PA12, traités en mélanges

Concernant les rCFs du Sikadur 30, les essais MC1P et MC2V donnent des contraintes bien supérieures aux autres essais et à la fibre T300, associées à des conditions de traitement engendrant le moins de dégradation de matrice. Les intervalles de confiance pour ces essais ne suffisent pas à les distinguer. A l'inverse, sur les rCFs du PA6 ces mêmes essais donnent lieu à des contraintes plus faibles que la contrainte de la fibre T700, hors des limites des



intervalles de confiance. Toutefois, que ce soit pour le Sikadur 30 ou le PA6, les essais MC1P et MC2V présentent trop de variables opératoires simultanées pour pouvoir en attribuer, à une seule d'entre elles, un impact direct sur les propriétés mécaniques des fibres. Enfin, pour toutes les fibres recyclées, l'intervalle de confiance de l'essai MVAP est systématiquement plus important. Cela confirme bien le fait que l'arrangement aléatoire génère des hétérogénéités non contrôlées avec un impact certain sur les propriétés des fibres. Il est possible d'analyser plus finement ces hétérogénéités avec l'analyse de Weibull.

#### Analyse des hétérogénéités avec la méthode de Weibull

En complément au traitement statistique précédent, l'analyse de Weibull a été réalisée sur toutes les fibres recyclées et sur les fibres de référence. Les paramètres de Weibull calculés sont présentés en Tableau 4.9.

**Table 4.9** – Paramètres de Weibull obtenus par les essais de traction sur monofilament des fibres issues des composites Sikadur 30, PA6 et PA12

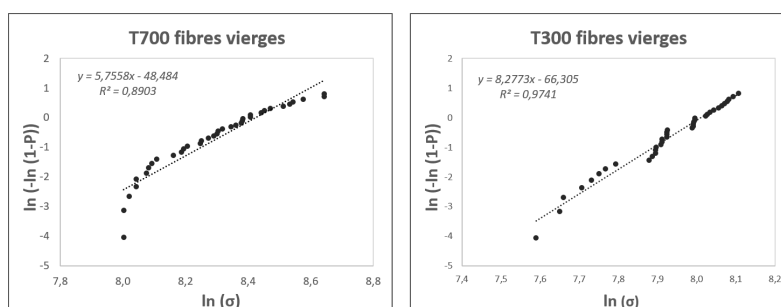
Echantillon	T700	Sikadur 30			
		MVAP	MC1P	MC1V	MC2V
Module de Weibull $m$	5,76	4,09	3,97	4,97	6,21
Facteur d'échelle $\sigma_0$ (MPa)	4553	4388	5519	4589	5047
Echantillon	T700	PA6			
		MVAP	MC1P	MC1V	MC2V
Module de Weibull $m$	5,76	6,34	4,74	4,37	5,29
Facteur d'échelle $\sigma_0$ (MPa)	4553	4611	3774	4770	3925
Echantillon	T300	PA12			
		MVAP	MC1P	MC1V	MC2V
Module de Weibull $m$	8,28	5,36	4,55	4,79	5,03
Facteur d'échelle $\sigma_0$ (MPa)	3012	3919	3649	3644	3352

Le module de Weibull  $m$  caractérise la dispersion des défauts de la fibre testée. Les fibres de références T700 et T300 ont des modules respectifs de 5,76 et 8,28. Le faible module de la T700 est lié à une plus grande distribution de défauts et par conséquent une plus grande dispersion de force statistique. Le module beaucoup plus élevé de la fibre T300 suggère un modèle de distribution de défauts uniformes pouvant être lié au diamètre moyen plus grand. En effet, une forte corrélation peut être faite entre les caractéristiques morphologiques des fibres et le module de Weibull (HARIKRISHNAN et al., 2018). Les rCFs issues du Sikadur 30 présentent un module faible allant de 3,97 à 4,97 pour les essais MVAP, MC1P et MC1V. L'essai MC2V, avec un module plus élevé, se traduit par une répartition des défauts plus uniforme. A l'inverse, pour les fibres du composite à matrice PA6, l'essai MVAP génère le moins d'hétérogénéités. Pour ces deux types de fibres recyclées, les modules de Weibull sont relativement proches de celui de la fibre T700. Pour les fibres issues du PA12, une forte réduction du module de Weibull est observée par rapport à la référence T300. Cette plus grande disparité des défauts peut être liée à la réduction de diamètre ou bien à la perte de l'ensimage engendrant plus de fragilisation de la fibre lors de sa manipulation.



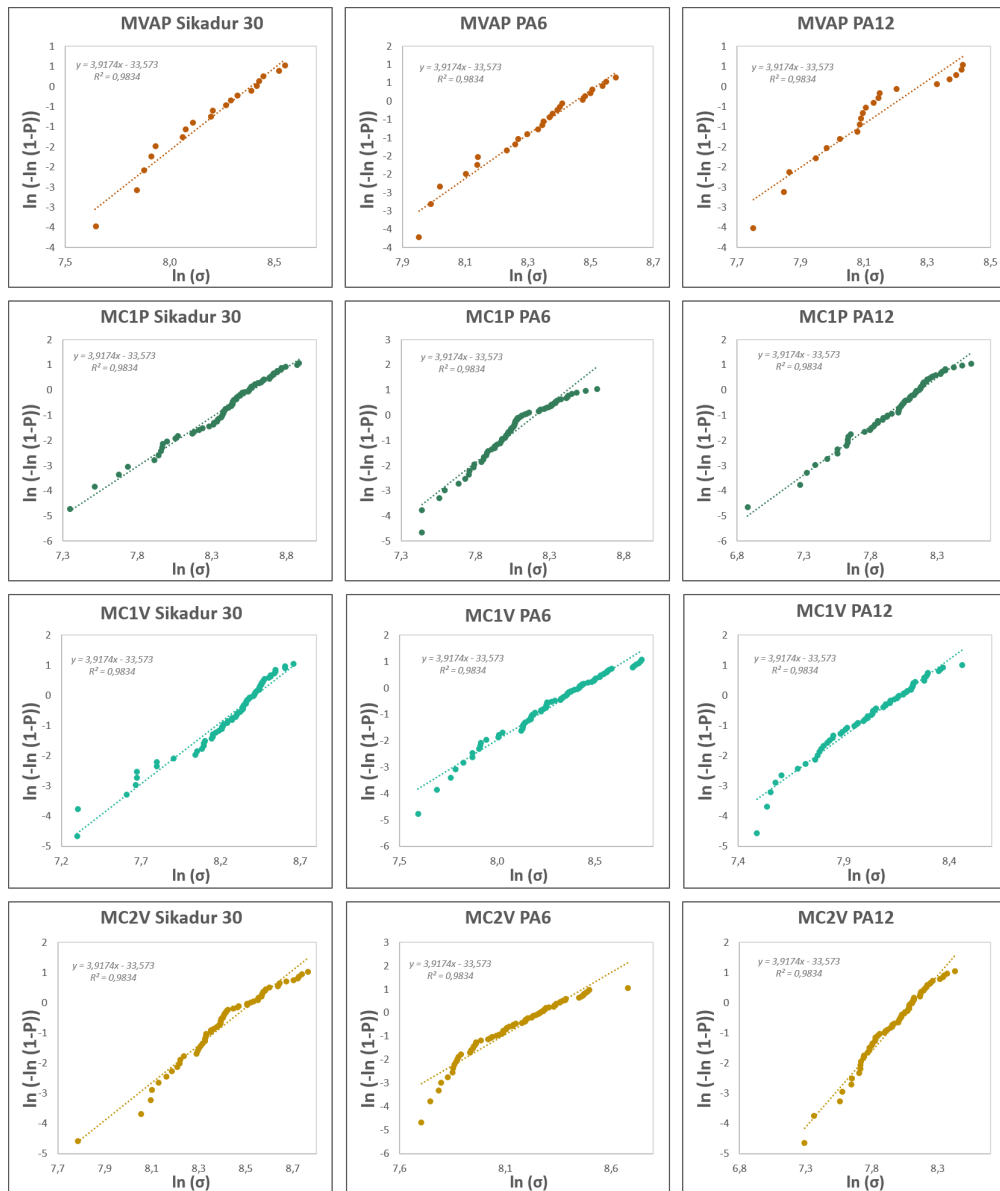
Le facteur d'échelle  $\sigma_0$  est défini comme la contrainte à laquelle 36,8 % des monofilaments survivent. Le facteur d'échelle de la fibre T700 de 4553 MPa, couplé à son module bas, met bien en évidence le fait qu'un grand écart sépare la valeur minimale et maximale de contrainte (en comparaison de la fibre référence T300). Les fibres issues du Sikadur 30 ont des facteurs d'échelle élevés pour l'essai MC1P et MC2V ce qui est en accord avec les propriétés mécaniques trouvées. Moins de défauts critiques sont présents à ces conditions. A l'inverse, pour le PA6, les rCFs des essais MC1P et MC2V présentent les facteurs d'échelle les plus bas. Les fibres issues du PA12 ont toutes un  $\sigma_0$  supérieur à la T300 référence traduisant le fait que plus de monofilaments ont rompu aux domaines de contrainte élevée. L'évolution des paramètres de Weibull de tous les échantillons pour chaque condition de mélange est bien en accord avec les contraintes à la rupture trouvées et leurs écarts types associés (Tableau 4.8). Les quelques différences entre les valeurs des rCFs et des fibres références peuvent être également dues au nombre de monofilaments préparés qui est respectivement de 75 contre 30. Néanmoins, comme précédemment, peu de conclusions sur l'impact des conditions opératoires peuvent être établies.

Les diagrammes de Weibull ont été réalisés selon la méthode décrite en chapitre 2 en traçant  $\ln(-\ln(1-P))$  en fonction de  $\ln(\sigma)$ , ils sont illustrés en Figure 4.9 pour les fibres vierges. La fibre T700 ne semble pas suivre une distribution unimodale de Weibull puisqu'une déviation est observée aux faibles probabilités. La présence de deux modes de distribution peut être due à plusieurs paramètres. Elle peut notamment traduire deux dispersions de défauts. Dans les domaines de contrainte basse, la rupture serait générée par des défauts beaucoup plus critiques. Il est important de préciser que la fibre T700 testée est une bobine récupérée en stockage. L'hypothèse de la non-conformité de cette fibre n'est pas à exclure, tout autant que sa dégradation au cours du stockage. La fibre T300 présente quant à elle une distribution de probabilité linéaire.



**Figure 4.9** – Diagramme de Weibull des fibres référence T700 et T300

La distribution de probabilité des fibres recyclées est illustrée en Figure 4.10. Pour tous les échantillons, il est possible de remarquer une déviation des points expérimentaux plus au moins prononcée au domaine de faibles contraintes. Cette déviation est liée à la nature de l'essai et la perte de l'ensimage des fibres recyclées. En effet, l'absence d'ensimage favorise l'endommagement de la fibre lors de sa manipulation, pouvant être responsable de divergences significatives et également d'une sélection des fibres les plus résistantes (biais intrinsèque à la manipulation humaine) (THOMASON, 2013). Hors du domaine à basses contraintes, les rCFs des traitements MVAP et MC1P montrent une distribution de Weibull linéaire et plutôt similaire au profil des fibres références. Avec l'ajout de vapeur d'eau, il est possible de distinguer deux modes de distributions surtout pour les fibres du PA6 (MC1V et MC2V), PA12 (MC1V) et Sikadur 30 (MC2V). La vapeur d'eau pourrait générer un nouveau mode de dispersion des défauts mais là encore il est difficile de confirmer cette hypothèse aux vues des nombreux paramètres opératoires ayant un impact sur la dégradation de la matrice. Néanmoins, les traitements thermiques ont bel et bien eu un impact sur la répartition des défauts le long des fibres et en conséquence sur leurs propriétés mécaniques.



**Figure 4.10** – Diagramme de Weibull des fibres recyclées des composites Sikadur 30, PA6 et PA12 pour les essais de mélange a) MVAP, b) MC1P, c) MC1V et d) MC2V

## Conclusion

La campagne d'essais réalisée a permis d'évaluer la faisabilité industrielle du traitement simultané d'un mélange de composite. Quelles que soient les conditions opératoires choisies, en atmosphère inerte, la dégradation des matrices TS PEI, PEEK et PPS n'est pas suffisante pour permettre la récupération de la fibre. Pour les autres types de composites (Sikadur 30, PA6 et PA12), peu de différence dans le taux de dégradation de la matrice a été relevé selon la répartition des échantillons au sein du creuset ou la présence de vapeur d'eau dans la mesure où la température est le facteur le plus important pour les matrices TD et TP. La gamme de température choisie étant déjà élevée pour ces matrices, celles-ci ont toutes été dégradées dans leur quasi-totalité engendrant également une dégradation des fibres plus ou moins prononcée. Le traitement simultané de tous les composites a fortement compliqué la

---

gestion de la température interne du fait des natures thermiques des réactions de dégradation. Les composites à matrices TS ont également produit une grande quantité de char, qui peut se retrouver à la surface des fibres issues des autres composites. La répartition des échantillons dans le creuset a un impact sur l'homogénéité de la dégradation, la distribution verticale est plutôt recommandée.

La caractérisation par microscopie des seules fibres pouvant être extraites (Sikadur 30, PA6 et PA12) montre des traces de dégradation, des résidus de matrice et également du char. Une réduction des diamètres a été reportée pour les fibres issues du PA12, composite étant le plus dégradé. Toutefois, la structure chimique semble préservée puisque cette fibre garde la même densité que la fibre vierge T300. Les fibres issues du Sikadur 30 et PA6 ont, quant à elles, une densité plus élevée du fait de la présence de résidus de matrice à leur surface. La caractérisation chimique de la surface de ces fibres par EDS serait souhaitable pour identifier les éléments mis en jeu et leurs influences futures sur le réemploi des rCFs.

Les conditions opératoires de traitement impactent la contrainte à la rupture en traction des fibres recyclées qui se traduisent par un indice CRM de 67 % à 95 %. Les tests des fibres de référence sur l'essai de traction sur monofilament ont permis de nuancer cette baisse des propriétés mécaniques. De plus, les analyses statistiques ont amené à une meilleure interprétation des écarts types associés aux contraintes à la rupture mesurées. Ainsi, il a été possible d'affirmer que les fibres issues du PA12 ont des propriétés mécaniques similaires à la fibre T300 testée. L'analyse de Weibull a révélé une distribution des défauts plus hétérogène pour toutes les rCFs, notamment liée à la perte de l'ensimage et à des surfaces plus polluées (résidus ou défauts) amenant à des ruptures dans des domaines de contrainte plus bas. Comme pour la dégradation de la matrice, il est difficile de relier les changements dans le comportement mécanique aux paramètres opératoires. Pour aller plus loin dans cette démarche, il faudrait appliquer les mêmes essais et à des températures plus basses, sur les composites seuls. En conclusion, la séparation, par tri préalable des composites à matrices TS des autres types de composites, est inévitable pour un traitement de mélange, exploitable industriellement, efficace et réaliste.

## Chapitre 5

# Optimisation du procédé de recyclage sur un composite à matrice thermostable (PEEK)

Introduction . . . . .	112
5.1 Traitement thermochimique du composite à matrice PEEK à l'échelle pilote . . . . .	112
5.1.1 Influence de la nature du média gazeux . . . . .	112
5.1.2 Influence du débit de vapeur d'eau . . . . .	114
5.2 Propriétés physico-chimiques et mécaniques des fibres de carbone recyclées . . . . .	116
5.2.1 Évolution de la densité des fibres . . . . .	116
5.2.2 Analyse morphologique des fibres . . . . .	117
5.2.3 Analyse chimique locale des fibres . . . . .	121
5.2.4 Évolution des diamètres des fibres . . . . .	122
5.2.5 Propriétés mécaniques des fibres récupérées . . . . .	123
5.3 Discussion sur la campagne d'essai sur le composite PEEK . . . . .	127
5.4 Solutions d'amélioration du traitement de recyclage : post-traitement . . . . .	128
5.4.1 Post-traitement sous air après refroidissement du solide issu du procédé de pyrolyse . . . . .	128
5.4.2 Post-traitement sous air par permutation d'atmosphère : traitement en atmosphère mixte . . . . .	130
Conclusion . . . . .	132

---

## Introduction

Le comportement thermique très stable du polymère PEEK ayant été présenté théoriquement en Chapitre 1, a pu être observé et vérifié dans les composites PEEK à l'échelle laboratoire (Chapitre 3) et à l'échelle pilote lors des essais de recyclage en mélange (Chapitre 4). Toutes ces informations et résultats mènent à la même conclusion : il semble extrêmement difficile de décomposer cette matrice en vue de la récupération des fibres par des procédés de traitement thermique de recyclage classique (pyrolyse ou vapo-thermolyse). Malgré cela, l'emploi de cette matrice au sein de composites à fibre de carbone est en plein essor dans le domaine aéronautique et spatial. Il est alors primordial d'étudier, en amont de leur fin de vie, le recyclage de ces composites. Ce chapitre est donc dédié à l'optimisation du procédé de recyclage individuel à l'échelle pilote du composite à matrice PEEK. Pour cela, deux campagnes d'essais sont définies, la première visant à déterminer l'influence de la nature du média gazeux et la seconde l'impact du débit de vapeur d'eau. Les fibres de carbone devant être de bonne qualité pour leur réutilisation, la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques permettent de guider l'optimisation du procédé de recyclage. Des solutions de post-traitement, après refroidissement de l'échantillon ou par permutation d'atmosphère ont également été envisagées. Tous ces essais ont pour objectif d'apporter des éléments de réponse dans le développement d'une solution de recyclage du composite PEEK industriellement viable.

### 5.1 Traitement thermochimique du composite à matrice PEEK à l'échelle pilote

Le Chapitre 3, dédié à l'étude du polymère PEEK et du composite à matrice PEEK à l'échelle microscopique, a démontré que cette matrice, en mode dynamique ou isotherme, ne pouvait être éliminée complètement sans l'intervention des réactions d'oxydation induites par la présence d'oxygène. Aussi, il est important maintenant de déterminer l'effet de la nature et du débit des gaz sur la dégradation de la matrice PEEK dans le composite à l'échelle pilote. Le but final étant d'identifier des conditions opératoires pour l'élimination satisfaisante de cette matrice thermostable.

#### 5.1.1 Influence de la nature du média gazeux

Pour cette première campagne d'essai à l'échelle pilote, seule la nature du média gazeux est étudiée. En effet, les paramètres opératoires sont choisis afin de se placer en conditions de pyrolyse (azote), vapo-thermolyse (azote + vapeur d'eau), atmosphère oxydante sèche (air) et atmosphère oxydante humide (air + vapeur d'eau). Pour ces expériences, le débit de gaz, azote ou air, est fixé à  $5 \text{ L min}^{-1}$ , tandis que le débit de vapeur est de  $50 \text{ g h}^{-1}$ . La température de palier est fixée à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , soit une valeur se situant au début de la plage de dégradation du PEEK. Ceci permet d'anticiper l'augmentation de la température interne liée à la nature exothermique de la réaction. De même, le temps de palier a été fixé à 45 min dans le but d'éviter une dégradation précoce des fibres de carbone en conditions oxydantes (Chapitre 3.4.2). L'évaluation de l'influence de ce média gazeux est en premier lieu effectuée par le biais du rendement, celui-ci mesurant le taux de dégradation de la matrice et indiquant aussi une possible attaque des fibres de carbone. Des masses de 15 g à 25 g d'échantillons ont été introduites verticalement dans le creuset, avant le début du traitement. Le détail des conditions d'essais est présenté en Tableau 5.1, chaque essai étant répété trois fois. Pour rappel, la nomenclature des essais est expliquée en Annexe F.

Les rendements des essais sous ces différentes atmosphères ont été calculés et sont présentés en Tableau 5.2. La température maximale des essais ne dépasse pas  $580 \text{ }^\circ\text{C}$ , limitant ainsi la dégradation des fibres de carbone. Les essais PC1-550\_45\_NP (PNP) et PC1-550\_45\_NV50 (PNV50) amènent à une perte de masse de 18 % et 19 % respectivement. Les taux de

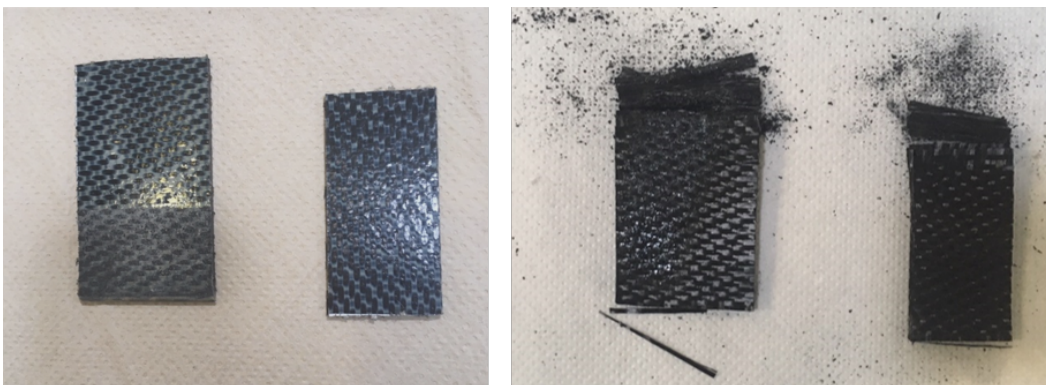
**Table 5.1** – Détails des conditions de la campagne d’essais sur l’influence de l’atmosphère. Pour l’ensemble des essais, la température est de 550 °C et le temps de palier de 45 min

Essai	Gaz	Débit gaz ( $L \text{ min}^{-1}$ )	Débit vapeur ( $g \text{ h}^{-1}$ )
PC1-550_45_NP (PNP)	$N_2$	5	0
PC1-550_45_NV50 (PNV50)	$N_2$	5	50
PC1-550_45_OP (POP)	<i>air</i>	5	0
PC1-550_45_OV50 (POV50)	<i>air</i>	5	50

dégradation de matrice calculés, de 43 % en pyrolyse (azote sec) et 46 % en vapo-thermolyse (azote et vapeur d’eau), sont cohérents avec les analyses thermogravimétriques (Chapitre 3.4.1) et comme attendu ne permettent pas une extraction de la fibre de carbone. L’importante quantité de char s’étant déposée sur le sortant solide, visible en Figure 5.1, indique que la première réaction de dégradation (carbonisation) a bien eu lieu. Comme mis en évidence lors de l’étude sur les mélanges, les essais réalisés en vapo-thermolyse ont un rendement légèrement supérieur aux essais en pyrolyse. Toutefois, cet écart reste limité par rapport à celui observé pour les composites à matrice thermodurcissable et thermoplastique (YE, S.Y., 2012),(OLIVEIRA NUNES, A., 2015).

**Table 5.2** – Rendement des essais sur le composite PEEK à différentes conditions d’atmosphère

Essais	Tmax de l’essai (°C)	Perte de masse (%)	Taux de dégradation de matrice $y_m$ (%)
PNP	582	18	43
PNV50	580	19	46
POP	589	50	120
POV50	582	48	113



**Figure 5.1** – Composite PEEK avant recyclage sous azote (à gauche) et le solide sortant associé récupéré dans le creuset (à droite)

---

Les essais PC1-550\_45\_OP (POP) et PC1-550\_45\_OV50 (POV50) effectués sous air ont, à l'inverse, subi des pertes de masse importantes de 50 % et 48 % respectivement. Les taux de dégradation de matrice  $y_m$  atteignent 120 % en air sec et 113 % en air humide. Ceci indique d'une part que la réaction d'oxydation de la matrice (2<sup>ème</sup> phase de dégradation observée en ATG au Chapitre 3) peut être effectuée à une température inférieure à 580 °C. D'autre part, ces taux supérieurs à 100 %, mettent en évidence une dégradation amorcée des fibres de carbone. La présence de la vapeur d'eau semble limiter la dégradation du matériau. On peut supposer que les réactions d'oxydation sont partiellement inhibées par le flux de vapeur.

En conclusion, à ces conditions de température et de temps, on note qu'une quantité minimum d'oxygène est nécessaire pour initier la réaction de dégradation et récupérer, pour la recycler, la fibre de carbone issue du PEEK. Par ailleurs, une température relativement modérée est suffisante pour assurer la dégradation de la matrice PEEK mais une vérification des propriétés physico-chimiques et mécaniques des fibres récupérées sera nécessaire pour évaluer l'impact de cette oxydation. La vapeur d'eau a un impact positif. En effet, la vapo-thermolyse comparée à la pyrolyse améliore légèrement le taux de dégradation de la matrice, de 43 % à 46 %. En milieu oxydant, à l'inverse, le taux de dégradation calculé sur la matrice PEEK vaut 120 % en air sec et diminue légèrement à 113 % en air humide. Il convient ainsi d'appréhender le comportement du composite dans des conditions de débit de vapeur d'eau plus importants.

### 5.1.2 Influence du débit de vapeur d'eau

Dans une démarche d'optimisation du procédé, le débit de vapeur a été étudié. Comme vu lors des analyses thermogravimétriques (Chapitre 3.4.1) et confirmé par les résultats à l'échelle pilote, la présence de vapeur d'eau tend à modifier les transferts thermiques avec des répercussions positives sur la dégradation de la matrice. De plus, l'eau est une molécule qui dispose d'un pouvoir oxydant, plus faible que le dioxygène, facilitant l'initiation des dissociations radicalaires en augmentant soit la température, soit le temps de palier. Pour étudier l'effet de la vapeur d'eau, 3 expériences ont été définies et sont détaillées dans le Tableau 5.3. Les deux premiers essais sous azote permettent une évaluation de la capacité oxydante de l'eau. Ces vapo-thermolyse ont été réalisées en utilisant le débit maximal de vapeur d'eau admis par le pilote, soit 250 g h<sup>-1</sup> et en allongeant le temps de palier. L'essai PC1-550\_120\_NV250 (PNV250) est défini à 550 °C avec une augmentation simultanée du débit de vapeur d'eau et du temps de palier. L'essai PC1-670\_120\_NV250 (P670-NV250) reprend ces mêmes conditions d'atmosphère et de temps mais à une température supérieure (670 °C). Cette température se situe dans la deuxième plage de dégradation du PEEK. Enfin, le troisième et dernier essai, PC1-550\_45\_OV100 (POV100), a été choisi dans la continuité de l'essai POV50, en doublant les débits d'air et de vapeur d'eau et en conservant la température (550 °C) et le temps de palier (45 min). Il a pour but d'évaluer l'influence du débit de vapeur d'eau en présence d'un flux d'air continu. Chaque essai est répété trois fois. Comme précédemment, 15 g à 25 g de composites sont introduits verticalement dans le creuset avant le début du traitement.

Le rendement et la température maximale enregistrée des essais sont présentés en Tableau 5.4. La première observation concerne la température maximale obtenue pour ces essais. Lors de l'essai de vapo-thermolyse à 50 g h<sup>-1</sup> d'eau, la température maximale était de 580 °C (cf Tableau 5.2). En augmentant significativement le débit de vapeur d'eau à 250 g h<sup>-1</sup> (essai PNV250), la température maximale n'atteint que 533 °C (cf Tableau 5.4) pour une température de palier moyenne enregistrée de 520 °C. Dans le cas de la vapo-thermolyse à plus haute température (essai P670-NV250) la température maximale atteinte est de 679 °C et un abaissement de la température de palier est à nouveau observé (660 °C). Enfin, l'essai en présence d'air, POV100, atteint une température maximale de 553 °C pour une température moyenne de palier de 530 °C ce qui est bien inférieur aux valeurs relevées à plus faible débit précédemment avec respectivement 580 °C et 550 °C pour l'essai POV50. Il apparaît donc que l'augmentation de débit de vapeur d'eau limite significativement les transferts thermiques

**Table 5.3** – Détails des conditions des tests complémentaires en présence de vapeur d'eau

Essai	Température (°C)	Temps palier (min)	Gaz	Débit gaz (L min <sup>-1</sup> )	Débit vapeur (g h <sup>-1</sup> )
PC1-550_120_NV250 (PNV250)	550	120	N <sub>2</sub>	15	250
PC1-670_120_NV250 (P670-NV250)	670	120	N <sub>2</sub>	15	250
PC1-550_45_OV100 (POV100)	550	45	air	10	100

**Table 5.4** – Rendement des essais sur l'effet du débit de vapeur d'eau sur le composite PEEK

Essais	Tmax de l'essai (°C)	Perte de masse (%)	Taux de dégradation de matrice $y_m$ (%)
PNV250	533	17	40
P670-NV250	679	19	45
POV100	553	49	118

dans le réacteur. Cela traduit une modération des échauffements avec une absorption de la chaleur dégagée par la vapeur d'eau.

Concernant l'interprétation des rendements, l'essai de vapo-thermolyse PNV250 présente une perte de masse de 17 %, ce qui correspond à un taux de dégradation de matrice de 40 %. Cette valeur est inférieure à celle de l'essai PNV50. Ceci semble donc indiquer que la température, qui est le paramètre le plus influent dans le mécanisme de dégradation de la matrice, était insuffisante pour accéder à minima aux mêmes taux  $y_m$ .

A plus haute température, l'essai de vapo-thermolyse P670-NV250 présente une perte de masse totale de 19 % et un taux de dégradation de matrice de 45 %. Cet essai atteint finalement les mêmes performances que l'essai PNV50 en termes de rendements. Il apparaît donc que la hausse du temps, de la température et du débit de vapeur d'eau n'apporte aucun effet bénéfique sur la perte de masse totale. Cet essai tend donc à montrer que l'augmentation de ces paramètres, même simultanée, ne permet plus d'améliorer l'action oxydante de l'eau et d'accéder à des niveaux concurrençant le dioxygène. Il y a alors un effet de nivellement.

Enfin, l'essai POV100, réalisé à 550 °C en doublant les débits d'air et de vapeur d'eau, permet d'atteindre une perte de masse totale de 49 % et un taux de dégradation de la matrice PEEK de 118 %. Lors de l'essai précédent POV50, le taux  $y_m$  était de 113 %, celui-ci a donc augmenté avec la hausse des flux de gaz et de vapeur. D'un point de vue macroscopique, c'est-à-dire sur la base de la mesure des rendements, il apparaît que l'augmentation des flux de vapeur et d'air ont amorcé encore plus significativement la dégradation des fibres de carbone, même à une température plus basse. Cette température reste proche de 530 °C ce qui, selon les essais d'ATG (Chapitre 3.4.1), est la température de début de dégradation de la matrice. Bien que le flux de vapeur d'eau élevé ait contenu le caractère exothermique de cette réaction en limitant les transferts thermiques, il convient de rappeler que le flux d'air a été doublé. La quantité de dioxygène dans le milieu a été plus importante que dans l'essai POV50.



---

En conclusion, ces essais montrent que la vapeur d'eau, même à flux important, sous haute température ou durant des paliers plus longs, ne permet pas de concurrencer l'effet oxydant de l'air. Il semble nécessaire d'utiliser de l'air pour envisager un recyclage de fibres de carbone issues d'un composite à matrice PEEK. La vapeur d'eau paraît clairement avoir un effet sur les transferts thermiques, abaissant de manière significative, à hauts débits, la température de la chambre de réaction. Bien que l'excès de vapeur d'eau puisse être désavantageux du point de vue économique, il pourrait cependant apparaître comme un atout pour protéger la fibre de l'atmosphère oxydante. En effet, l'oxydation apparaissait moindre sous air en présence de vapeur d'eau (POV50) comparativement à l'essai sous air (POP). De plus, avec l'augmentation simultanée des flux d'air et de vapeur d'eau, il semblerait que l'oxydation ait été limitée. Ainsi, seules les caractérisations physico-chimiques des fibres récupérées après les essais réalisés en présence d'air pourront aider à mieux interpréter les résultats macroscopiques obtenus.

## 5.2 Propriétés physico-chimiques et mécaniques des fibres de carbone recyclées

Après traitement thermique, les fibres doivent pouvoir être extraites du solide sortant récupéré pour être caractérisées. Les essais réalisés en présence d'air (PC1-550\_45\_OP : POP), d'air et de vapeur d'eau (PC1-550\_45\_OV50 : POV50) et sous débits importants d'air et de vapeur d'eau (PC1-530\_45\_OV100 : POV100) ont été les seuls à permettre l'isolement de la fibre en vue de sa caractérisation. Dans cette section, ce sont les propriétés physico-chimiques et mécaniques des fibres qui seront détaillées.

### 5.2.1 Évolution de la densité des fibres

Les fibres récupérées après traitements sous air et la fibre vierge T300 ont été caractérisées au pycnomètre hélium, les résultats sont présentés en Tableau 5.5. Les analyses de masse volumique ont été réalisées sur la totalité de la masse du solide sortant. La densité des fibres recyclées est exprimée en fonction de la masse volumique de l'eau. Toutes les fibres recyclées présentent des densités plus élevées que la fibre « référence » T300 (1,78) avec des valeurs comprises entre 1,81 et 1,84. La densité a augmenté de 5,4 % avec le traitement sous air POP et de 6,4 % et 4,5 % sous air et vapeur d'eau respectivement pour les essais POV50 et POV100.

L'augmentation de densité pourrait être facilement interprétée comme une augmentation de la masse. Dans notre cas le taux  $y_m > 100$  % semblait indiquer une dégradation de la fibre et donc une perte de masse. Selon L. RADOVIC l'oxydation des fibres de carbone est un phénomène mettant en œuvre des étapes de chimisorption des atomes d'oxygène sur les atomes de carbone libres mais ceux-ci ne conduisent pas systématiquement à la désorption de CO ou CO<sub>2</sub> (L. RADOVIC, 2001). La surface des fibres ayant une organisation complexe, tous les atomes de carbone ne sont pas impliqués de la même façon vis-à-vis de la chimisorption : les atomes de bord seront plus réactifs tandis que les atomes des plans basaux pourraient jouer le rôle de réservoir d'atomes d'oxygène (L. R. RADOVIC, 2009), (L. R. RADOVIC et al., 2011a), (L. R. RADOVIC et al., 2011b). De ce fait, la chimisorption augmentera la masse tandis que la désorption favorisera la perte de masse. La désorption sous forme de CO et de CO<sub>2</sub> dépend des fonctions formées à la surface et les fonctions éther, carbonyle ou quinone, les plus probables, ne seront désorbées qu'à partir de 700 °C (J. FIGUEIREDO et al., 1999). Il semblerait donc que l'augmentation de la densité mesurée soit en lien avec les phénomènes de chimisorption de l'oxygène.

Le Tableau 5.5 montre que les masses volumiques obtenues en présence d'air (POP) ou d'air et de vapeur d'eau (POV50) sont similaires. Cependant, en augmentant simultanément les débits d'air et de vapeur d'eau (POV100), la masse volumique est légèrement inférieure

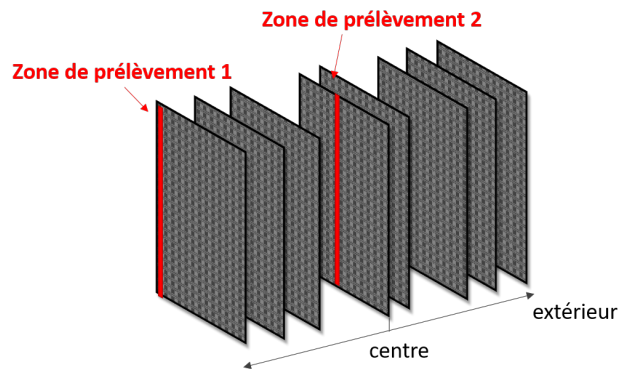
à celle de l'essai POV50. En faisant l'hypothèse qu'il existe au niveau des micropores de la fibre, des conditions de pressions et de températures particulières, différentes du reste de l'enceinte, alors pourrait intervenir un phénomène de condensation capillaire. Celui-ci serait responsable d'une légère liquéfaction dans les micropores, et réduirait partiellement la surface accessible au phénomène de chimisorption précédemment décrit. Un autre phénomène pourrait également intervenir. Si l'on considère effectivement qu'il y a condensation de la vapeur d'eau et formation d'un film au niveau pores alors l'oxygène ne peut être disponible que dissous dans l'eau. Il sera alors observé un effet de concentration limite et de migration maximum dans cette couche (loi de Fick) ayant en définitive le même résultat que la limitation de l'oxygène gazeux directement sur les atomes de carbone. En clair, l'oxydation de la fibre de carbone est liée à des phénomènes individuels ou combinés de diffusion gaz-solide ou liquide-solide dans des zones de pression et température spécifiques. Dans les deux cas, la vapeur d'eau apporterait un effet protecteur comme mentionné à la section 1.1. Il convient maintenant d'effectuer des analyses morphologiques des différentes fibres obtenues après les traitements thermiques pour mettre en évidence l'effet de la vapeur d'eau à la surface de la fibre.

**Table 5.5** – Masses volumiques de la fibre T300 vierge et des fibres recyclées issues des essais en atmosphère oxydante POP, POV50 et POV100

Echantillon	T300	POP	POV50	POV100
Masse volumique ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,7838	1,8264	1,8241	1,8138
Ecart type ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0,001	0,0013	0,0019	0,0012
Taux $y_m$ (%)	n.a.	120	113	118

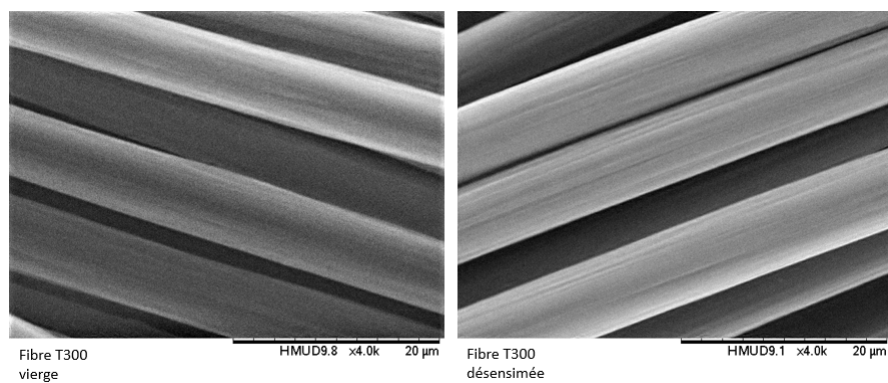
### 5.2.2 Analyse morphologique des fibres

Pour chaque essai, les composites, constitués de 8 tissus de fibres, étaient placés verticalement dans le creuset. Au Chapitre 4, il a été observé que cette configuration générait des différences de dégradation de matrice le long de l'épaisseur du composite. Ainsi, pour la suite des caractérisations et afin de mieux appréhender ces hétérogénéités, des zones de prélèvement ont été définies (voir Figure 5.2). La zone de prélèvement 1 se trouve sur le premier tissu à l'extérieur, il s'agit des fibres les plus en contact avec l'atmosphère. A l'opposé, la zone de prélèvement 2 se situe au milieu des tissus centraux, représentant les fibres les moins en contact avec l'atmosphère.

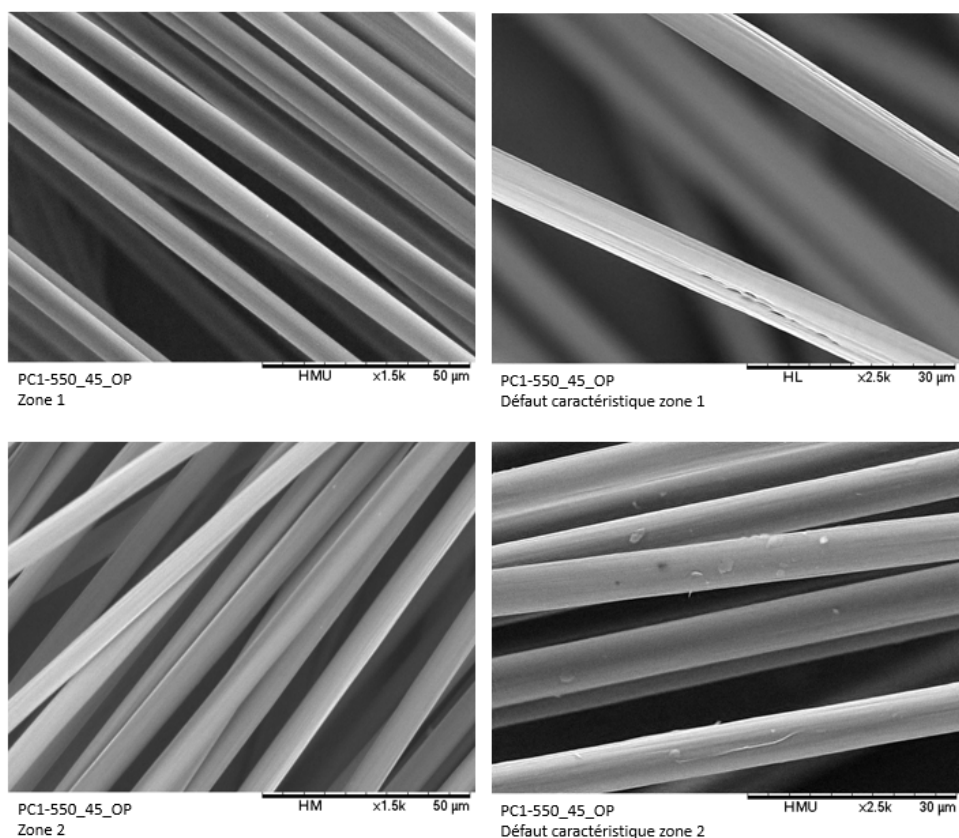


**Figure 5.2** – Zones de prélèvement des fibres récupérées après traitement sous air

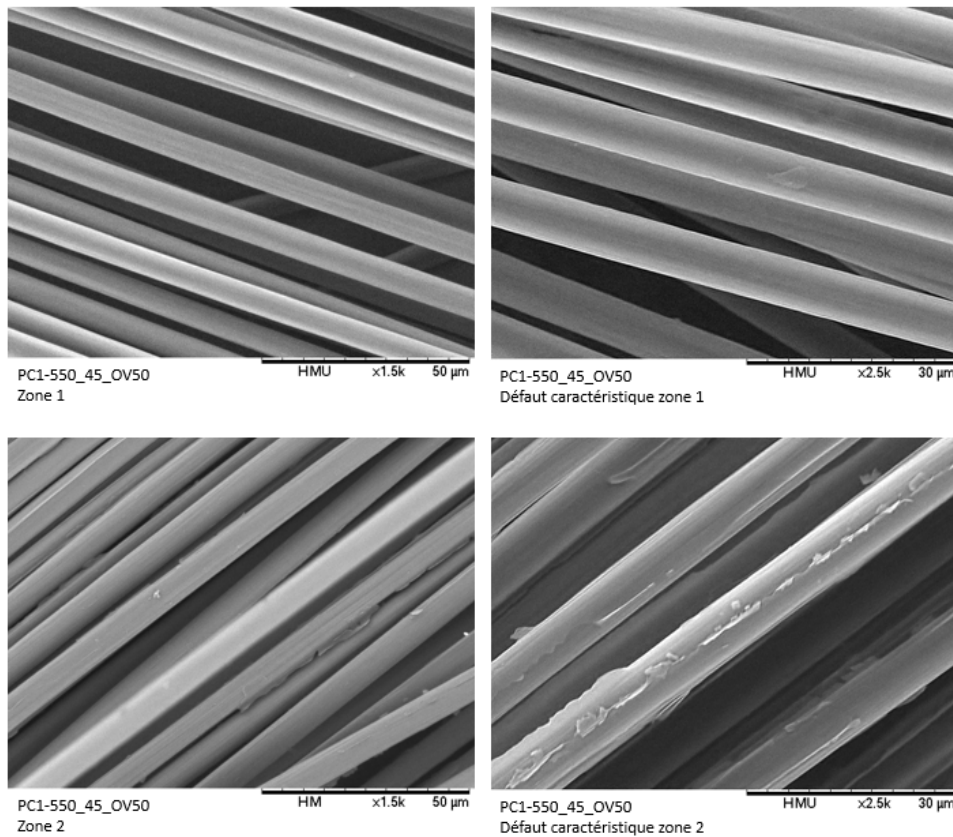
La morphologie de surface des fibres de carbone récupérées a été observée au MEB de table. L'aspect de la fibre T300 vierge et désensimée est illustré en Figure 5.3 (des clichés de résolution plus élevée sont présentés au Chapitre 4.3.1). Pour rappel, la fibre T300 présente naturellement des stries le long de l'axe longitudinal liées au procédé de fabrication. Celle-ci sont plus accentuées avec la perte de l'ensimage.



**Figure 5.3** – Fibres T300 vierges et désensimées observées au MEB de table (15 kV  $\times$  4000)



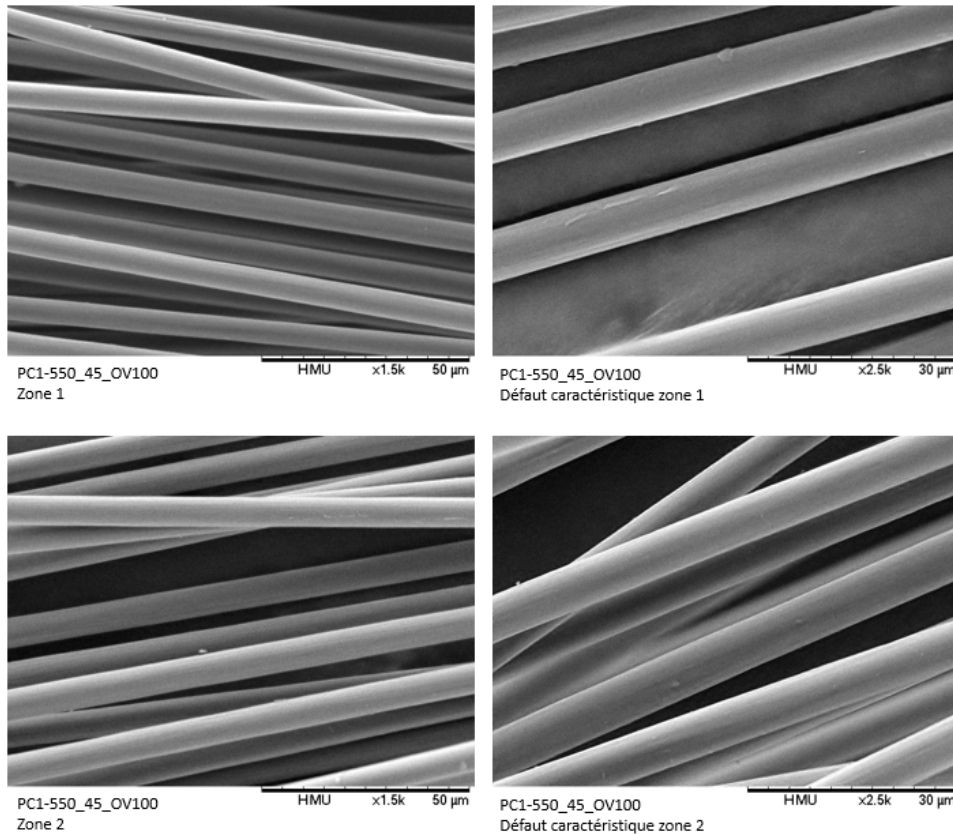
**Figure 5.4** – Image MEB des fibres recyclées issues de l'essai POP sous air (15 kV  $\times$  1500,  $\times$  2500)



**Figure 5.5** – Image MEB des fibres recyclées issues de l’essai POV50 sous air et vapeur d’eau à un débit de  $50 \text{ g h}^{-1}$  ( $15 \text{ kV} \times 1500, \times 2500$ )

L’analyse morphologique des fibres issues des essais POP, POV50 et POV100 est présentée respectivement en Figure 5.4, Figure 5.5 et Figure 5.6. Ces images MEB illustrent l’aspect des fibres récupérées selon la zone de prélèvement, ainsi que leurs défauts caractéristiques. Les fibres issues du traitement sous air (POP) possèdent une surface propre mais un examen plus attentif révèle certains défauts de surface. Ces défauts ne sont pas les mêmes selon la zone de prélèvement. En zone 1, les défauts se caractérisent par des trous et rainures alors qu’en zone 2 quelques résidus sont visibles en surface des rCFs. Ces résidus sont principalement associés au solide carboné issu de la première réaction de décomposition thermique du PEEK (simplifié en d1PEEK). Ils ne sont pas chimiquement et physiquement identiques au polymère PEEK initial. Les stries caractéristiques de la T300 sont visibles le long de l’axe longitudinal des fibres recyclées, indiquant que les fibres ont récupéré leur aspect de surface originel. Toutefois, l’ensimage, présent initialement sur la surface des fibres, a disparu. Ce point est à prendre en compte dans la stratégie de réutilisation de la fibre.

Dans le cas de l’essai sous air et vapeur d’eau POV50, la surface des fibres est moins lisse. En zone 1, il est encore possible de voir quelques résidus de d1PEEK et de très légères traces de dégradation (zone d’ombre sur la fibre). Les stries le long de l’axe longitudinal sont moins visibles laissant supposer une oxydation de surface plus douce que pour l’essai POP. En zone 2, les résidus de d1PEEK sont très présents ce qui génère une surface de fibre très irrégulière. Pour cet essai, la morphologie des fibres le long du composite est plus hétérogène. Plus généralement, dans les deux conditions, air et air avec vapeur d’eau, l’aspect de surface varie selon la zone de prélèvement. Les zones externes (zone 1) présentent plus de marques



**Figure 5.6** – Image MEB des fibres recyclées issues de l’essai POV100 sous air et vapeur d’eau à un débit de  $100 \text{ g h}^{-1}$  ( $15 \text{ kV} \times 1500, \times 2500$ )

de dégradation de la fibre tandis que les zones internes (zone 2) semblent moins impactées par le traitement et conservent des traces de matrice insuffisamment dégradée.

D’un point de vue macroscopique, les taux de dégradation de matrice étaient de 120 % pour l’essai POP et de 113 % pour l’essai POV50. L’analyse morphologique semble en accord avec les taux  $y_m$ , et indique que la position des tissus a une forte influence. Les phénomènes de transfert thermique, de rayonnement et de mécaniques des fluides ne sont pas équivalents au centre et à l’extérieur du creuset et peuvent en être la cause.

Les fibres issues de l’essai POV100 (débits supérieurs d’air et de vapeur d’eau) présentent une surface homogène avec peu ou pas de défauts, contrairement à l’essai POV50 à plus faible teneur en vapeur d’eau. La zone 2 ne contient pas de résidu de d1PEEK pouvant être jugé de taille critique. De plus, la morphologie des fibres semble similaire quelle que soit la zone de prélèvement. Le débit de gaz et surtout le débit de vapeur d’eau est un élément important au regard de l’hétérogénéité de dégradation de la matrice. L’analyse morphologique est là aussi en accord avec le taux de dégradation de matrice de 118 %, indiquant une décomposition totale du polymère et une dégradation de la fibre. Il est important de constater que le taux  $y_m$  étant représentatif de la globalité du composite ne permet pas de mettre en évidence les possibles différences de dégradation entre l’extérieur et le centre du matériau. Cependant, en comparaison avec l’essai POP atteignant 120 % de dégradation de la matrice, les fibres issues de l’essai POV100 présentent une morphologie plus homogène. Ceci tendrait à indiquer que la présence de la vapeur d’eau à plus haut flux a homogénéisé à la fois la dégradation de la matrice et l’oxydation de surface des fibres de carbone.



En conclusion, l'analyse morphologique tend à confirmer que la composition du média, voire la température, pourrait induire des hétérogénéités de traitement des tissus dans le réacteur. Les fibres issues des tissus externes, plus exposées au flux d'air, présentent plus de défauts superficiels en l'absence de vapeur d'eau. En contrepartie, dans ces mêmes conditions, les fibres issues de la zone centrale contiennent encore des traces significatives de résidus carbonés. L'augmentation des débits d'air et de vapeur d'eau ont aboutis à des fibres avec peu de défauts, et une morphologie homogène quelle que soit la zone de prélèvement. La vapeur d'eau apporte donc un aspect bénéfique à la dégradation de la matrice et une protection des fibres. Par ailleurs, les analyses de densité avaient précédemment indiqué que la surface des fibres récupérées semblerait contenir des atomes d'oxygène chimisorbés. Cette hypothèse est à nuancer en regard des analyses morphologiques. En effet, les fibres issues de l'essai POV50 contiendraient encore des résidus de d1PEEK, impactant la densité. Concernant les autres fibres, peu de traces de matrice ont été mises en évidence et dans le cas des fibres issues de l'essai POV100, comme évoqué précédemment, le taux d'atomes chimisorbés pourrait être limité par le débit de vapeur élevé. Par conséquent il paraît judicieux de procéder à une analyse chimique locale de surface.

### 5.2.3 Analyse chimique locale des fibres

L'analyse élémentaire de la surface des fibres recyclées a été réalisée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie grâce à l'équipement NORAN System 7 intégré au MEB de table. Les spectres EDS de la fibre T300 désensimée et des fibres issues des traitements POP, POV50 et POV100 sont présentés en Figure 5.7 et Figure 5.8. Les spectres des fibres issues des essais POP, POV50 et POV100 présentent un pic d'oxygène dans les zones analysées, absent du spectre de la fibre désensimée.

Ces analyses prouvent la présence d'atomes d'oxygène chimisorbés à la surface des fibres et tendraient à confirmer l'augmentation de densité. Toutefois, cette mesure est semi-quantitative. Elle ne permet pas de comparer les valeurs des taux d'atomes d'oxygène entre les essais et de les relier aux masses volumiques mesurées. La preuve de la modification chimique de surface des fibres ayant été apporté, il est maintenant intéressant d'évaluer l'ampleur des modifications morphologiques par la détermination des diamètres des fibres récupérées.

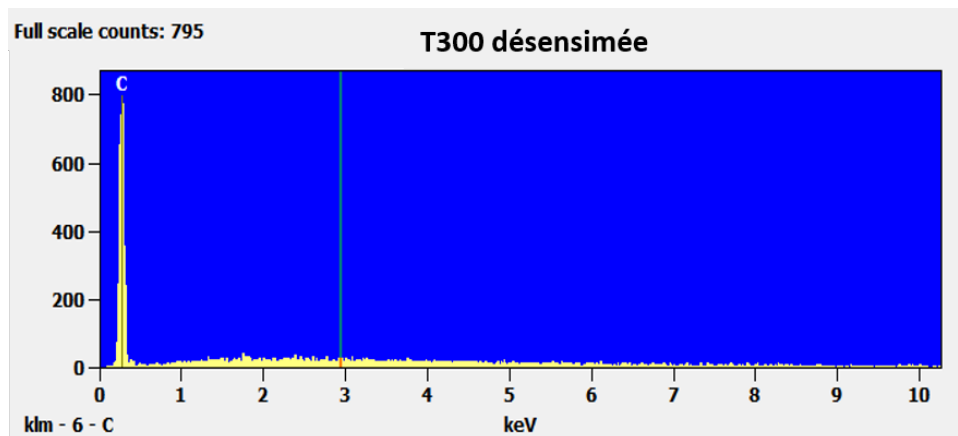
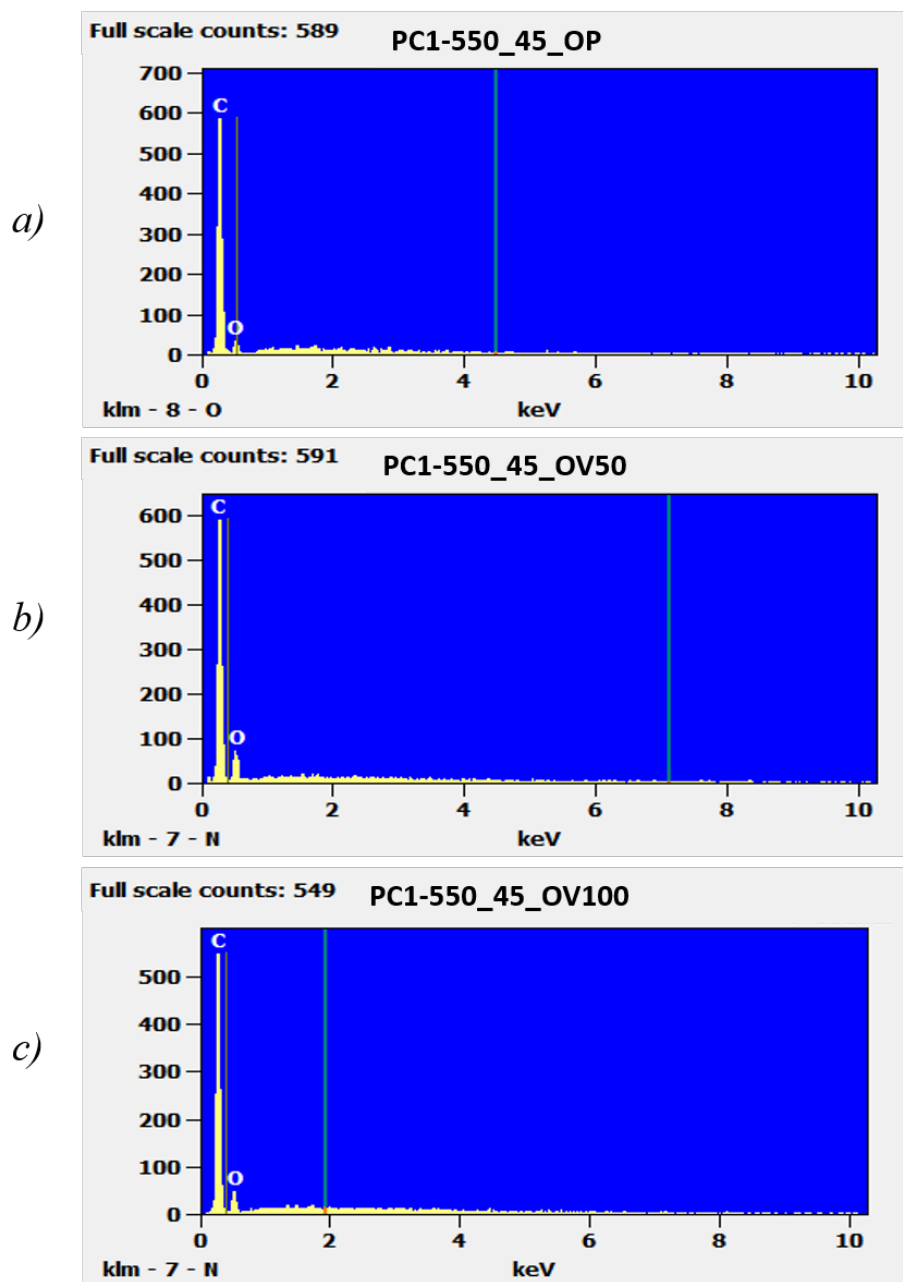


Figure 5.7 – Spectre EDS de la fibre T300 désensimée



**Figure 5.8** – Spectre EDS des fibres recyclées issues des essais a) POP b) POV50 et c) POV100

#### 5.2.4 Évolution des diamètres des fibres

Les diamètres des fibres recyclées sous air ont été calculés par analyse d'image. Les résultats pour chaque zone de prélèvement sont présentés dans le Tableau 5.6. Une forte réduction des diamètres allant de  $6,43\ \mu\text{m}$  à  $7,06\ \mu\text{m}$  par rapport à celui de la fibre T300 ( $7,34\ \mu\text{m}$ ) est observée pour toutes les conditions. L'hétérogénéité de dégradation de la matrice et de la morphologie des fibres est systématiquement visible sur les essais POP et POV50 où les diamètres des fibres externes (zone 1) sont plus faibles que ceux des fibres internes (zone 2). Comme précédemment, cette différence est moins apparente sur l'essai POV100. En théorie, l'oxydation de la fibre T300 n'est pas homogène le long de la fibre et révèle au fur à

mesure de la dégradation, au cours du traitement thermique, les défauts volumiques issus du procédé de fabrication. En outre, la différence de cristallinité entre la surface et le centre de la fibre (skin-core effect cf Chapitre 1.2.2) peut entraîner l'ouverture de pores internes après oxydation (OH et al., 2016). Les fibres issues des traitements sous air ont subi d'importantes modifications morphologiques de leur surface laissant entrevoir des changements dans leurs propriétés mécaniques.

**Table 5.6** – Diamètres de la fibre T300 et des fibres recyclées issues des essais POP, POV50 et POV100 déterminés par analyse d'image

Echantillon	T300	POP		POV50		POV100	
		zone 1	zone 2	zone 1	zone 2	zone 1	zone 2
Diamètre par zone ( $\mu\text{m}$ )	7,34	6,64	7,05	6,75	7,06	6,43	6,70
Ecart type ( $\mu\text{m}$ )	0,42	0,37	0,24	0,26	0,34	0,30	0,40
Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	7,34	6,84		6,87		6,54	
Ecart type moyen ( $\mu\text{m}$ )	0,42	0,37		0,33		0,37	
Taux $y_m$ (%)	n.a	120		113		118	

### 5.2.5 Propriétés mécaniques des fibres récupérées

Les tests de traction sur monofilament ont été effectués aux 2 zones de prélèvement pour chaque essai. La contrainte à la rupture a été ajustée grâce aux diamètres des fibres relevés par l'analyse microscopique. La conservation des propriétés mécaniques (indice CRM) a été calculée avec la valeur référence du fournisseur de la T300 (3530 MPa), la valeur expérimentale étant prise en compte dans les analyses statistiques. L'ensemble des résultats est exprimé dans le Tableau 5.7.

Toutes les rCFs présentent une contrainte à la rupture, allant de 2515 MPa à 3166 MPa, inférieure à la valeur référence fournisseur ce qui était attendu en raison d'un traitement sous atmosphère oxydante. Des différences entre les zones de prélèvement sont visibles pour les essais POP et POV50. Pour l'essai POP, la zone externe est plus impactée par le traitement avec une contrainte de 2944 MPa pour une conservation des propriétés de 83 % contre 3068 MPa pour 87 % en zone interne. Les fibres en extrême surface ont été plus dégradées que les fibres internes, conséquence directe de l'exposition progressive des fibres à l'atmosphère oxydante. Cette même conclusion peut être appliquée à l'essai POV50 ou, à l'inverse, la zone interne présente une contrainte plus faible de 2515 MPa contre 3166 MPa traduisant des indices CRM respectifs de 71 % et 90 %. Dans ce cas, la présence de vapeur a limité la vitesse du transfert thermique et ainsi la dégradation de la matrice. La faible conservation des propriétés mécaniques en zone interne est liée aux résidus de d1PEEK présents en surface, générateurs de concentration de contraintes. Cette hétérogénéité selon la zone n'est plus présente pour l'essai POV100 où les rCFs présentent des contraintes à la rupture respectives de 2531 MPa et 2685 MPa pour les zone 1 et 2, associées à des indices CRM de 72 % et 73 %. D'après les analyses morphologiques, peu de résidus de d1PEEK étaient présents à la surface de ces fibres, cette perte de propriétés mécaniques est directement liée à la dégradation de la fibre et donc à la présence de défauts (pores et rainures). Le niveau élevé du débit d'air et de vapeur a permis une dégradation de la matrice plus homogène dans l'épaisseur du matériau mais les fibres s'en trouvent plus impactées.



**Table 5.7** – Résultats des essais de traction sur monofilament et paramètres statistiques associés des fibres récupérées des essais POP, POV50 et POV100

Echantillon	POP		POV50		POV100	
	zone 1	zone 2	zone 1	zone 2	zone 1	zone 2
Contrainte à la rupture (MPa)	2944	3068	3166	2515	2531	2685
Ecart type (MPa)	540	670	652	732	756	621
Intervalle de confiance à 95% (MPa)	146	179	192	206	260	220
Indice CRM (%)	83	87	90	71	72	73
Taux $y_m$ (%)	120		113		118	

### Interprétation de l'intervalle de confiance

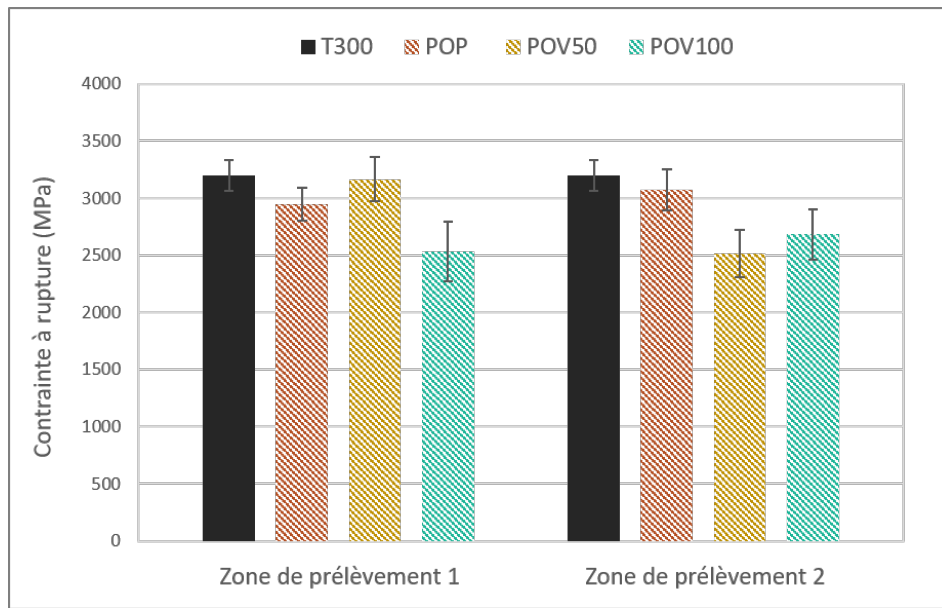
Les intervalles de confiance à 95 % ont été calculés dans le but d'interpréter les écarts types obtenus sur les mesures de la contrainte à la rupture. Les valeurs moyennes des contraintes selon la zone de prélèvement encadrées par leur intervalle sont présentées en Figure 5.9. Comme pour le Chapitre 4, la valeur mesurée de la fibre T300 est prise en compte dans l'interprétation des résultats.

Pour la zone de prélèvement 1 (externe), seules les rCFs de l'essai POV50 se trouvent dans l'intervalle de confiance de la fibre T300. Il est possible d'en conclure que ces fibres sont peu impactées et gardent la majorité de leurs propriétés mécaniques initiales. En revanche, ce n'est pas le cas pour les fibres des essais POP et POV100 qui, à intervalle de confiance compris, restent loin de la contrainte à la rupture référence. Les conditions oxydantes du traitement ont eu un impact direct sur les propriétés mécaniques de ces fibres. En zone de prélèvement 2, seul l'essai POP se trouve dans l'intervalle de confiance de la fibre référence. Comme évoqué précédemment, la dégradation de la fibre sur cette zone a été limitée, leurs propriétés mécaniques sont mieux préservées. Les contraintes des fibres issues de l'essai POV50 et POV100 sont bien en dessous de celle de la fibre T300.

L'interprétation des contraintes à la rupture encadrées par leur intervalle de confiance à 95 % permet d'affirmer que les conditions opératoires de traitement sont bien responsables de la chute des propriétés mécaniques par rapport à la fibre T300, malgré les écarts types élevés. Afin d'affiner ces résultats statistiques, l'impact de ces conditions sur les modes de distributions des défauts peuvent être étudiés par l'analyse de Weibull.

### Analyse des hétérogénéités avec la méthode de Weibull

L'analyse statistique de Weibull a été réalisée pour chaque zone de prélèvement des essais POP, POV50 et POV100. Les paramètres de Weibull sont présentés en Tableau 5.8. Les modules de Weibull des fibres recyclées sont tous inférieurs à celui de la T300, avec des valeurs allant de 3,79 à 5,97 pour une valeur référence de 8,28. Pour rappel, plus  $w$  est grand, plus la distribution des défauts, qui sont à l'origine de la rupture, est uniforme. La fibre vierge présente naturellement peu de défauts et ces derniers sont principalement liés au procédé de fabrication. Ils sont de nature volumique et ont peu de répercussions sur les propriétés mécaniques des fibres (voir Chapitre 1.2.2). Les fibres recyclées ont beaucoup de défauts à la fois surfaciques, induits par le traitement, et volumiques, présents à l'état initial. Les défauts surfaciques, révélés par l'analyse MEB, sont des rainures et pores ouverts de dégradation liés aux conditions trop sévères du traitement ou des résidus de d1PEEK dans les zones les moins exposées à l'atmosphère. Ainsi les essais POV50 en zone 2 et POV100 zone 1 et zone 2 présentent les modules de Weibull les plus faibles traduisant une grande hétérogénéité.



**Figure 5.9** – Contrainte à la rupture encadrée par leur intervalle de confiance des essais POP, POV50 et POV100 selon la zone de prélèvement

Pour rappel, le facteur d'échelle  $\sigma_0$  est défini comme la contrainte à laquelle 36,8 % des monofilaments « survivent ». Les fibres des essais POP et POV50 zone 1 ont des facteurs d'échelle élevés de 3243 MPa à 3542 MPa, supérieurs à celui de la fibre T300 (3012 MPa). Ceci traduit qu'il y a plus de monofilaments résistants à des contraintes élevées et, de par le module de Weibull faible, également des fibres se cassant à plus basses contraintes. Aux autres conditions et zones de prélèvement, les rCFs présentent un facteur d'échelle plus faible, leurs contraintes à la rupture maximales sont moins élevées. Sur tous les échantillons, les valeurs des paramètres de Weibull calculées sont cohérentes avec la variation des contraintes à la rupture et les écarts type mesurés (Tableau 5.7).

**Table 5.8** – Paramètres de Weibull obtenus des tests de traction sur monofilaments des essais POP, POV50 et POV100

Echantillon	T300	POP		POV50		POV100	
		zone 1	zone 2	zone 1	zone 2	zone 1	zone 2
Module de Weibull $w$	8,28	5,97	5,02	5,15	3,79	4,42	4,58
Facteur d'échelle $\sigma_0$ (MPa)	3012	3243	3426	3542	2894	2985	3069

Les Figures 5.10 et 5.11 montrent respectivement les droites  $\ln(-\ln(1-P))$  en fonction de  $\ln(\sigma)$  de la fibre de référence et des fibres recyclées. La fibre T300 et les rCF issues des essais POP et POV50 zone 1 présentent des courbes de tendances linéaires suivant la distribution de probabilité de Weibull unimodale. En revanche, pour les fibres issues des essais POV50 zone 2 et POV100, un écart par rapport à la linéarité, dans la plage de contrainte faible, est visible mettant en évidence une distribution de Weibull bimodale. Ce clivage dans la distribution de probabilité révèle des modes de rupture différents.

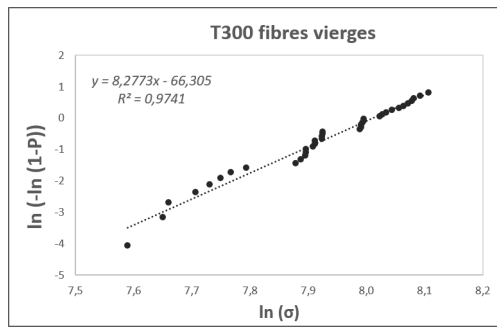


Figure 5.10 – Diagramme de Weibull de la fibre vierge T300

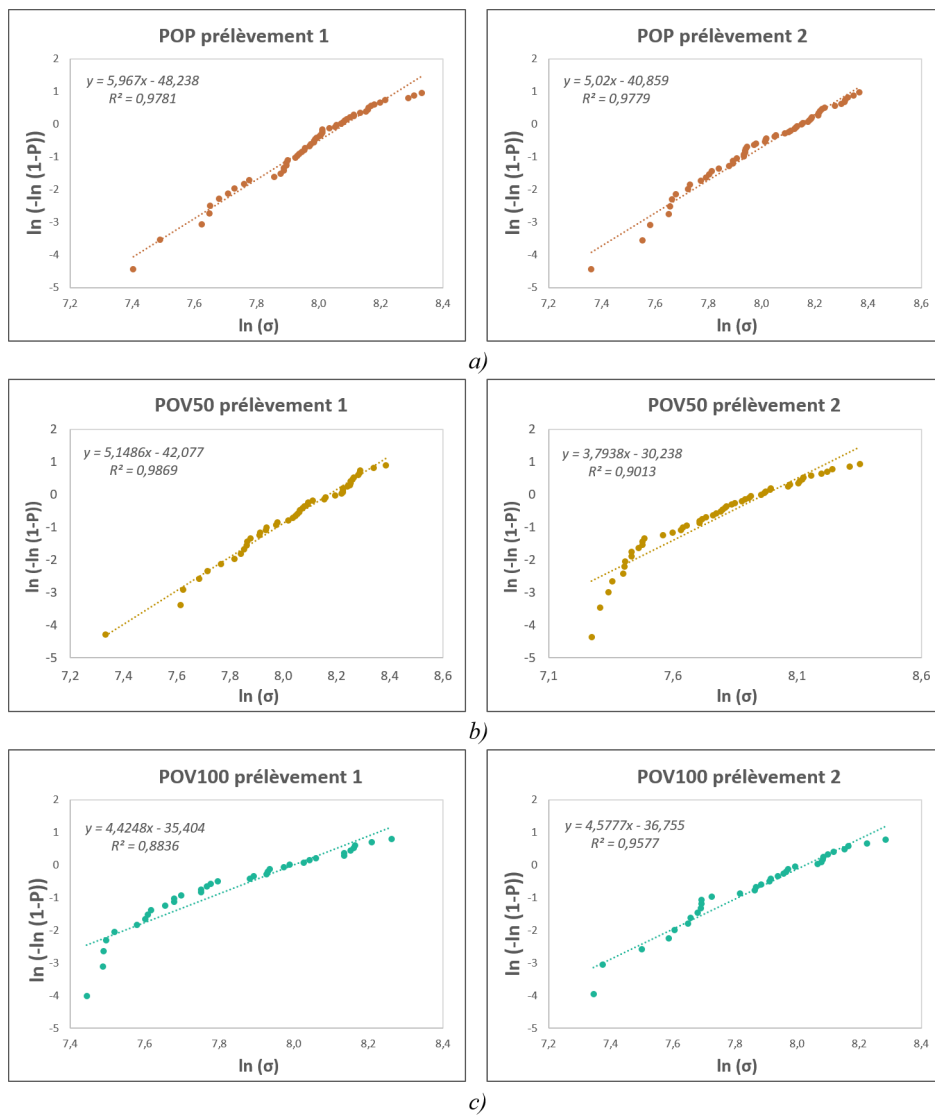


Figure 5.11 – Diagramme de Weibull des rCFs selon la zone de prélèvement des essais  
a) POP b) POV50 et c) POV100

Comme vu en Chapitre 4, un éloignement de la distribution linéaire à des domaines de basse contrainte peut être lié à la sélection manuelle des fibres et l'absence d'ensimage. Cette déviation étant présente sur toutes les fibres recyclées et sur la fibre référence, cette hypothèse n'est pas suffisante pour expliquer la bimodalité des distributions de probabilité des essais POV50 zone 2 et POV100 zone 1. La structure même de la fibre et la présence d'un effet cœur-peau peut aussi être responsable d'une distribution bimodale (LOIDL et al., 2007). Toutefois, les réductions de diamètres sont encore relativement faibles pour observer cet effet. L'explication la plus probable est que ces fibres présentent deux distributions de défauts. Cette hypothèse serait cohérente avec les résultats de l'analyse morphologique puisque des résidus de d1PEEK et des traces de dégradation ont été observés au MEB pour les essais POV50 zone 2 et POV100. On peut considérer également que dans un certain domaine de probabilité de rupture, les fibres vierges et les rCF présentent des probabilités similaires de présence de défauts intrinsèques car ces derniers dépendent principalement des conditions de fabrication du précurseur et de la phase de carbonisation (NEWCOMB, 2016). La fibre T300 ne présentant pas une distribution bimodale, les probabilités à basse contrainte sont liées à la présence de défauts induits par le traitement de recyclage.

En conclusion, l'état de surface de la fibre a un impact non négligeable sur les distributions de défauts selon la loi de Weibull. La réaction d'oxydation des fibres, en s'avérant trop intense, entraîne le changement chimique de surface et également la diminution des diamètres. Cette dernière pourrait avoir comme conséquence l'ouverture des pores internes ce qui se mesurerait par une nouvelle distribution de défauts.

### 5.3 Discussion sur la campagne d'essai sur le composite PEEK

Les tests réalisés à l'échelle pilote en pyrolyse, vapo-thermolyse et oxydation sont cohérents avec l'étude thermogravimétrique du composite PEEK sous différentes atmosphères. Les conclusions de cette première campagne d'essais mènent aux affirmations suivantes.

- Les traitements de pyrolyse et de vapo-thermolyse, même à débit de vapeur élevée, n'aboutissent pas à une dégradation satisfaisante de la matrice du composite PEEK ne permettant pas la récupération de la fibre de carbone. Toutefois, en se basant sur les résultats des analyses thermogravimétriques, après 45 min de palier isotherme à 550 °C, la quasi totalité de la première réaction de dégradation du PEEK est réalisée. A ces conditions, l'impact sur la fibre de carbone est moindre dans la mesure où la formation d'une importante couche de résidu de matrice (d1PEEK) la protège du gaz environnant.
- Comme espéré, les traitements effectués sous air conduisent à une dégradation quasi-totale de la matrice PEEK. Les fibres de carbone ont pu être récupérées mais elles présentent des modifications importantes de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques. Par rapport à la fibre T300 de référence, elles montrent une augmentation de la densité, une surface oxydée, un diamètre réduit et une baisse de la résistance en traction.
- De grandes différences dans les propriétés des fibres issues des zones externes et internes ont été relevées traduisant l'hétérogénéité de dégradation de la matrice dans l'épaisseur du composite. Cette hétérogénéité tend à diminuer en augmentant le débit de gaz et de vapeur d'eau dans la mesure où elle limite le contact de la fibre avec l'atmosphère oxydante.
- L'impact de la vapeur d'eau dans les essais sous azote a eu peu d'influence sur la dégradation de la matrice qui reste largement insuffisante. Sous air et à des températures

---

d'isotherme équivalentes, la vapeur d'eau apporte, par la formation probable d'un « film » en surface des fibres, une protection vis-à-vis de l'agressivité de la réaction d'oxydation. En revanche, à des débits élevés, si elle limite les hétérogénéités dans la dégradation de la matrice, elle augmente les impacts de manière négative sur la fibre de carbone, très probablement par une action chimique directe à l'interface eau-fibre, favorisée par de hautes températures. La cinétique chimique l'emporte cette fois sur la cinétique de transfert. Une optimisation de ce paramètre opératoire est donc à prévoir.

- Les propriétés morphologiques, physiques et mécaniques des fibres issues des essais de recyclage sont interdépendantes et sont la conséquence de la non-stabilité des fibres de carbone en atmosphère oxydante.

La faisabilité du recyclage du composite PEEK est possible à condition d'introduire un débit d'air qui facilitera la décomposition de toute la matrice. Les risques liés à la présence d'un débit d'air continu doivent impérativement être pris en compte dans la mesure où la combustion du matériau peut avoir lieu au sein du réacteur. Les tests de cette campagne d'essai ayant été réalisés avec de petites quantités de composite (20 g par test), cette remarque peut amener à une limitation du recyclage à l'échelle industrielle. Afin de pallier ce problème, des solutions d'amélioration du recyclage par un post-traitement oxydant ou un traitement en atmosphère mixte ont été envisagées.

## 5.4 Solutions d'amélioration du traitement de recyclage : post-traitement

Les traitements de recyclage réalisés en atmosphère oxydante ont permis la dégradation du PEEK et ont engendré de nombreuses modifications physico-chimiques des fibres. De plus, dans la mesure où la première phase de dégradation du PEEK n'est pas dépendante du gaz environnant au sein du réacteur, des solutions d'amélioration du traitement peuvent être envisagées après une première phase de pyrolyse ou de vapo-thermolyse. Le post-traitement peut être envisagé de deux manières. Il peut être effectué après un premier traitement thermique complet, c'est-à-dire après refroidissement de l'échantillon, ou dans la continuité de l'essai en cours en modifiant la nature de l'atmosphère.

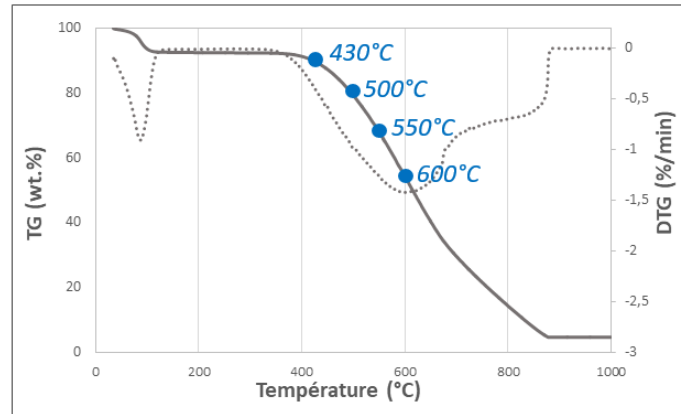
### 5.4.1 Post-traitement sous air après refroidissement du solide issu du procédé de pyrolyse

La première solution d'amélioration du recyclage des fibres issues du composite à matrice PEEK proposée est un post-traitement sous air dans une seconde étape indépendante du traitement thermique initial principal (simulée ici par l'utilisation d'un four à moufle Nabertherm). Le composite est d'abord traité par pyrolyse à l'échelle pilote selon les conditions décrites dans l'essai PC1-550\_45\_NP (PNP). Après refroidissement, le solide est récupéré puis introduit dans le four à moufle à une température définie au préalable, pour l'étape de post-traitement oxydant.

#### Choix des températures de post-traitement

Afin de sélectionner les températures de post-traitement, le comportement thermique du sortant solide de l'essai PNP a été déterminé en ATG dynamique sous air à  $5\text{ °C min}^{-1}$  jusqu'à  $1000\text{ °C}$ . La courbe TG et sa dérivée sont présentées en Figure 5.12. Une première perte de masse est observée de  $30\text{ °C}$  à  $110\text{ °C}$  pouvant être liée à la reprise en humidité du matériau après recyclage ou bien à la présence de composés volatiles. La dégradation de l'échantillon s'initie ensuite vers  $360\text{ °C}$  jusqu'à  $880\text{ °C}$  pour une perte de masse quasi-totale. D'après la courbe DTG, cette perte de masse semble la résultante de deux réactions de dégradation, la

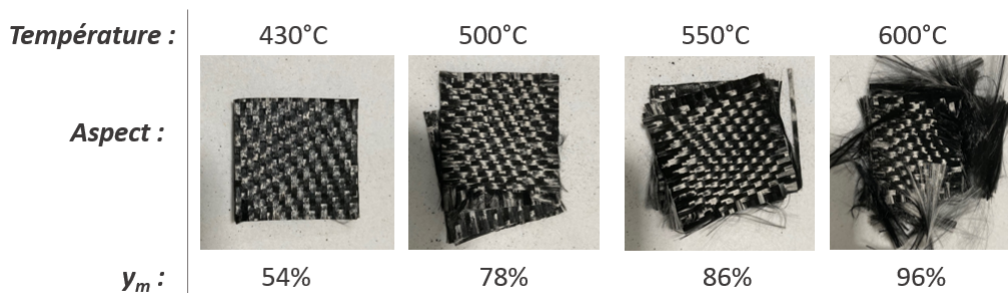
première de 360 °C à 680 °C et la deuxième de 680 °C à 880 °C. Ce matériau présente un comportement thermique assez similaire au composite PEEK testé sous air (Chapitre 3) avec une oxydation du solide carboné formé lors de la première étape de dégradation du PEEK et une oxydation des fibres à partir de 680 °C. Le couple temps/température sera un paramètre opératoire important afin de limiter la dégradation de la fibre. D'après cette analyse, les températures sélectionnées pour le post-traitement sont 430 °C, 500 °C, 550 °C et 600 °C.



**Figure 5.12** – ATG du solide sortant de l'essai PNP réalisé sous air à 5 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 1000 °C

### Efficacité du post-traitement

Le post-traitement des solides issus de l'essai PNP est effectué dans le four à moufle à 430 °C, 500 °C, 550 °C et 600 °C. Pour rappel, le taux de dégradation de matrice lors de cet essai de pyrolyse à l'échelle pilote était de 43 %. La masse initiale de l'échantillon est pesée puis celui-ci est introduit dans un creuset en alumine de 4 cm de diamètre. L'ensemble est ensuite placé dans le four, pour une montée en température d'environ 1 h 30 jusqu'à la température désirée. Il s'ensuit un palier isotherme de 30 min. Le post-traitement est réalisé sous air et, à la différence du pilote, sans flux gazeux continu. Après refroidissement, la masse finale de l'échantillon sortant est pesée. L'aspect des tissus récupérés après les essais de post-traitement associé à leur taux  $y_m$  est présenté en Figure 5.13.



**Figure 5.13** – Résultats des essais de post-traitement de l'essai PNP

La séparation des différentes couches de tissus qui constituent le composite n'est possible qu'à partir de 500 °C où la valeur seuil de taux de matrice dégradé de 78 % est atteinte. L'aspect des fibres récupérées n'est vraiment satisfaisant qu'avec le post-traitement effectué

à 600 °C où 96 % de la matrice initiale est dégradée. Toutefois, l'aspect très divisé des mèches semble indiquer que les fibres ont été impactées par le traitement. En conclusion, le post-traitement sous air du sortant solide est possible mais une température haute est nécessaire pour amorcer la réaction d'oxydation du résidu de d1PEEK. La présence d'un flux d'air traversant l'échantillon pourrait permettre une optimisation de la dégradation à plus basse température. Economiquement, il semble contre-productif de refroidir l'échantillon avant de le chauffer à nouveau, à des niveaux de température similaire au traitement initial. En ce sens, des essais de post-traitement par permutation d'atmosphère ont été envisagés.

#### 5.4.2 Post-traitement sous air par permutation d'atmosphère : traitement en atmosphère mixte

Les possibilités de choix des variables opératoires du pilote sont très variées, il est notamment possible de changer la nature du gaz entrant à tout moment de l'essai. Cette spécificité a été exploitée pour réaliser des traitements thermiques à atmosphère mixte d'azote et d'air visant à améliorer la recyclabilité des composites PEEK. Le but est également de limiter les risques liés à la combustion du matériau ou du moins de mieux les maîtriser. Les fibres qui en sont extraites sont caractérisées morphologiquement et mécaniquement.

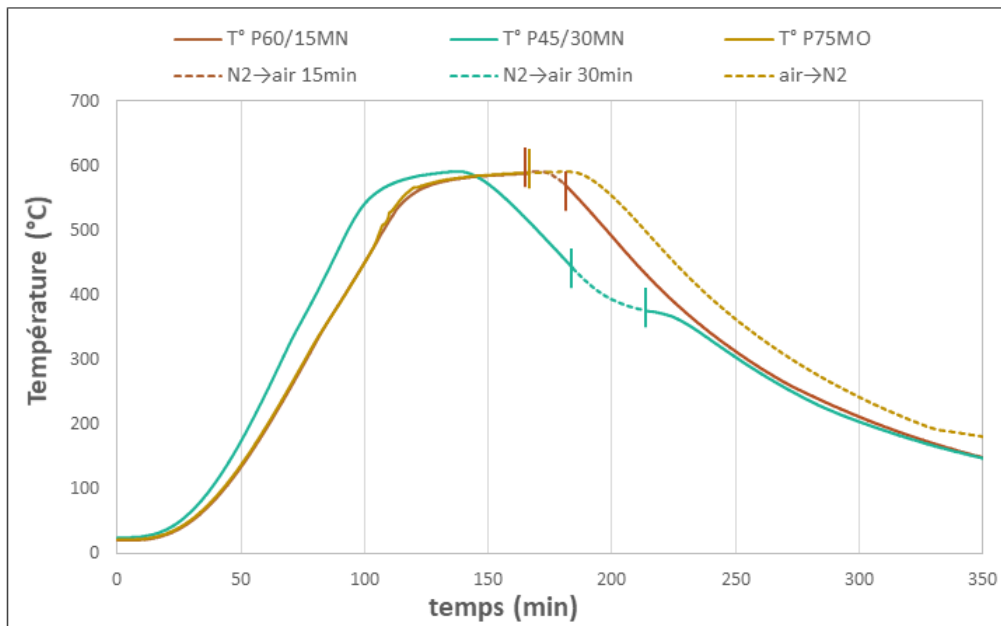
##### Paramètres opératoires des essais en atmosphère mixte

Dans la mesure où la présence d'air est nécessaire, le but avec ces essais est de pouvoir limiter la dégradation de la fibre et d'éviter une combustion non contrôlée. Deux options ont été choisies : couplage vapo-thermolyse puis air humide, ou air humide puis vapo-thermolyse. Pour le premier essai, la température de palier est fixée à 570 °C et la vapo-thermolyse est maintenue pour un temps de palier de 60 min, puis la chauffe du réacteur est stoppée et l'azote est remplacé par de l'air pendant une durée de 15 min (essai noté PC1-570\_60/15\_MNV50, ou plus simplement P60/15MN). Un deuxième essai, couplant les gaz dans le même ordre, consiste en deux paliers isothermes : le premier en vapo-thermolyse à une température de 570 °C pour une durée de 45 min puis un second palier à 400 °C pour 30 min (essai noté PC1-570/400\_45/30\_MNV100 ou plus simplement P45/30MN). Le dernier essai est effectué directement en air humide à une température de palier de 570 °C durant 75 min, puis à la fin du palier le gaz est permuté vers de l'azote jusqu'à refroidissement complet (essai noté PC1-570\_75\_MOV50, plus simplement P75MO). On rappelle que pour chaque essai, les tissus de composite sont arrangés verticalement. Le détail des conditions opératoires des traitements en atmosphère mixte est présenté en Tableau 5.9. Les détails des cycles et des températures internes mesurées sont présentés en Figure 5.14.

**Table 5.9** – Paramètres opératoires des traitements du composite PEEK sous atmosphère mixte, insertion verticale dans le creuset et débit de gaz de 10 L min<sup>-1</sup>

Essai	Température palier (°C)	Temps palier (min)	Détail permutation de Gaz	Débit vapeur (g h <sup>-1</sup> )
PC1-570_60/15_MNV50	570	60	Fin du palier <i>N<sub>2</sub> → air</i>	50
PC1-570/400_45/30_MNV100	570 - 400	45 - 30	Fin du palier 2 <i>N<sub>2</sub> → air</i>	100
PC1-570_75_MOV50	570	75	Fin du palier <i>air → N<sub>2</sub></i>	50





**Figure 5.14** – Détail des couples temps/températures des essais de traitement mixte P60/15MN, P45/30MN et P75MO

#### Rendement des essais et impact sur la fibre recyclée

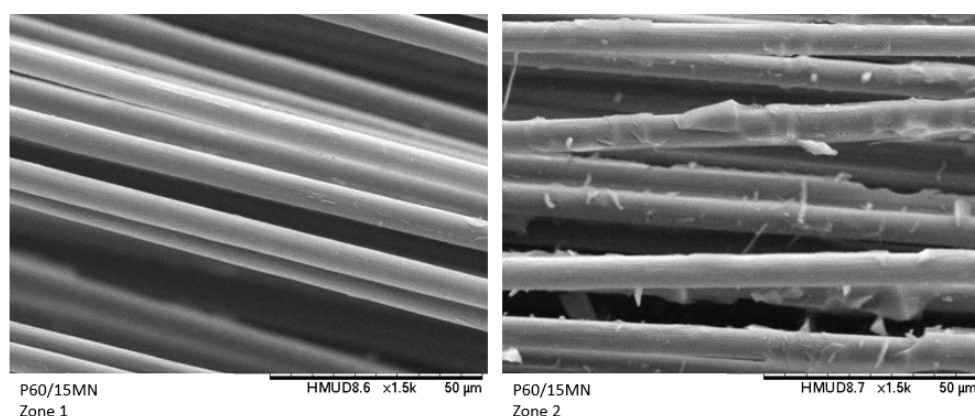
Les rendements des traitements sous atmosphère mixte sont présentés en Tableau 5.10. Seul l'essai P60/15MN abouti à un taux de dégradation de matrice satisfaisant de 85 % malgré la faible durée du cycle en présence d'air. Concernant l'essai P75MO, l'oxygène en début de cycle n'a pas permis l'initiation d'une réaction pouvant décomposer le résidu carboné de PEEK. Cet essai présente un taux de dégradation de matrice de seulement 55 %, ce qui est bien inférieur aux valeurs calculées des autres essais sous air (POP, POV50 et POV100) et de l'essai P60/15MN. Cela prouve bien que la première phase de dégradation du composite est seulement activée par l'action thermique et qu'il est préférable d'introduire l'oxygène à la fin de cette dernière. Le traitement P45/30MN bien que le plus prometteur n'a pas atteint les résultats attendus avec seulement 37 % de dégradation de matrice, la température du second palier étant certainement trop basse pour activer suffisamment l'oxydation du résidu de d1PEEK.

**Table 5.10** – Rendement des essais à atmosphère mixte P60/15MN, P75MO et P45/30MN

Essais	Tmax de l'essai (°C)	Perte de masse (%)	Taux de dégradation de matrice $y_m$ (%)
P60/15MN	593	36	85
P75MO	592	23	55
P45/30MN	591	16	37

Les fibres de carbone issues de l'essai P60/15MN ont été analysées morphologiquement (Figure 5.15) et mécaniquement (Tableau 5.11) toujours sur les deux zones de prélèvement définies précédemment. Les clichés MEB révèlent une grande hétérogénéité dans la dégradation de

la matrice avec des fibres en zone interne encore imprégnées de matrice et difficilement extractibles. Des résidus de d1PEEK sont également visibles en zone externe malgré une diminution des diamètres liée à l'oxydation des fibres. Les tests de traction sur monofilament n'ont pu être effectués que sur les fibres en zone 1. Avec une valeur de 2741 MPa, la contrainte à la rupture est similaire à celle de la fibre T300 testée. Néanmoins, l'indice CRM chute à 77 %. Les résultats de l'analyse statistique de Weibull est cohérente avec les résultats trouvés précédemment. La distribution devient bimodale, traduisant une nouvelle distribution de défauts. En conclusion, cet essai sous atmosphère mixte génère des fibres pouvant être assimilées, en termes de qualité, à celles récupérées des essais sous air continu et vapeur d'eau. Le suivi gravimétrique de l'échantillon tout au long de l'essai serait judicieux afin de contrôler la durée d'oxydation nécessaire à la dégradation totale de la matrice



**Figure 5.15** – Surface des fibres issues de l'essai P60/15MN (15 kV × 1500)

**Table 5.11** – Propriété des fibres issues de l'essai P60/15MN en zone de prélèvement 1

Echantillon	T300	P60/15MN zone 1
Diamètre (µm)	7,34 ± 0,42	7,01 ± 0,27
Contrainte à la rupture (MPa)	2784 ± 359	2741 ± 597
Indice CRM (%)	n.a	77
Module de Weibull w	8,28	4,86
Facteur d'échelle $\sigma_0$ (MPa)	3012	3109
Distribution de Weibull	unimodale	bimodale

## Conclusion

Le recyclage du composite thermostable PEEK a engendré de nombreuses difficultés liées à la nature chimique de la matrice et à la faible stabilité des fibres de carbone en présence d'air au contraire de la fibre de verre par exemple (PATEL et al., 2011).

L'extraction des fibres de carbone, nécessitant un taux de dégradation de matrice suffisant, n'est possible qu'en atmosphères oxydantes. A ces conditions d'atmosphère, les rCFs présentent d'importants changements dans leurs propriétés physico-chimiques : réduction de diamètre, oxydation de surface, génération de pores, augmentation de densité et perte des propriétés

mécaniques. Il est également possible de supposer, en se basant sur la littérature, que la structure graphitique/ taille des cristallites des fibres est modifiée par l'action thermique et la réaction d'oxydation (JIANG et al., 2016). Des analyses supplémentaires en spectroscopie Raman pourraient être envisagées.

Des solutions d'amélioration du recyclage ont été envisagées et étudiées avec de surcroît le but de limiter les risques liés à la présence d'air continu. Le post-traitement après refroidissement de l'échantillon réalisé sous air dans le four Nabertherm est efficace dès 500 °C. Il pourrait être amélioré en présence d'un flux d'air constant et avec la séparation préalable des différents tissus réduisant les hétérogénéités de dégradation. L'essai sur pilote pourrait être envisagé pour ce post-traitement. Néanmoins, la réalisation d'un second cycle indépendant engendrerait un coût économique supplémentaire. Une solution de post-traitement par permutation d'atmosphère a été étudiée pour pallier cet inconvénient. Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus avec un cycle de vapo-thermolyse classique présentant une phase oxydante à la fin de l'isotherme à 570 °C pendant 15 min. Les fibres récupérées ont tout de même partiellement subi les modifications physico-chimiques décrites ci-dessus. Comme dans tous les essais réalisés sur ce composite, une hétérogénéité dans la dégradation de la matrice a été visible le long de l'épaisseur avec une impossibilité d'extraire les fibres en zone interne. Il y a maintenant assez d'éléments pour conclure que, dans le cas de traitement thermique de composites stratifiés, des différences dans le taux de matrice dégradée et des propriétés des rCFs entre l'extérieur et l'intérieur du matériau sont inévitables. Les conditions opératoires des essais sous atmosphère mixte sont à améliorer, le suivi gravimétrique en temps réel de l'échantillon pourrait être la solution avec la présence d'un second palier isotherme à plus basse température pour limiter l'impact de la combustion. La faisabilité du recyclage des composites PEEK est cependant validée, nécessitant une adaptation du procédé.



## Chapitre 6

# Solutions alternatives de valorisation des rCF par hybridation avec des nano et macro renforts naturels

Introduction . . . . .	136
6.1 Utilisation de la nanocellulose en remplacement de l'ensimage des fibres de carbone recyclées . . . . .	136
6.1.1 Analyses de la nanocellulose et traitement des fibres . . . . .	137
6.1.2 Evaluation du revêtement de surface aux MFCs . . . . .	138
6.1.3 Propriétés mécaniques des fibres traitées aux MFCs . . . . .	144
6.1.4 Bilan de la première voie de valorisation des rCFs . . . . .	148
6.2 Introduction de rCFs au sein de composites à fibre de jute . . . . .	148
6.2.1 Propriétés morphologiques . . . . .	148
6.2.2 Propriétés mécaniques des composites . . . . .	150
6.2.3 Bilan de la seconde voie de valorisation des rCFs . . . . .	153
6.3 Questions environnementales et techniques . . . . .	155
6.3.1 Recyclage de composites dit 2 <sup>nde</sup> génération . . . . .	155
6.3.2 Impact environnemental d'un composite hybride rCF-jute . . . . .	157
Conclusion . . . . .	163

---

## Introduction

Dans la volonté d'étudier le cheminement de fin de vie d'un CFRP, de son recyclage à la valorisation de la fibre, une partie des travaux de thèse a été consacrée au ré-emploi des fibres de carbone. L'objectif de ce chapitre est d'apporter de nouvelles solutions alternatives plus écologiques de valorisation des rCFs ainsi que de répondre aux questions techniques et environnementales engendrées par celles-ci. Ces études ont été réalisées conjointement avec l'UFSCar Sorocaba (Brésil) spécialisée dans la planification et l'usage des ressources renouvelables. Deux solutions de valorisation des rCFs ont été envisagées, par l'hybridation avec un nano et macro renfort naturel. En premier lieu, des microfibrilles de cellulose (MFC) ont été utilisées comme revêtement des rCFs. Ce dernier a pour but de remplacer l'ensimage perdu et de compenser la baisse des propriétés mécaniques induites par le traitement de recyclage. La deuxième solution de valorisation repose sur l'intégration des rCF dans un composite à fibre de jute, en remplacement d'une partie du renfort naturel. L'objectif de cette hybridation, à l'échelle macro, est de proposer un composite ayant des caractéristiques mécaniques, écologiques et économiques équilibrées. Les composites ainsi formulés sont alors testés mécaniquement. Enfin la dernière section de ce chapitre est consacrée aux questions techniques et environnementales liées à l'étape d'une formulation de composite dit 2<sup>nde</sup> génération. Pour cela, un deuxième recyclage est appliqué aux fibres de carbone dans le but d'estimer leur limite de recyclabilité. L'analyse de cycle de vie (ACV) d'un composite hybride a également été réalisée pour compléter les travaux d'intégration des rCFs au sein d'un composite naturel.

### 6.1 Utilisation de la nanocellulose en remplacement de l'ensimage des fibres de carbone recyclées

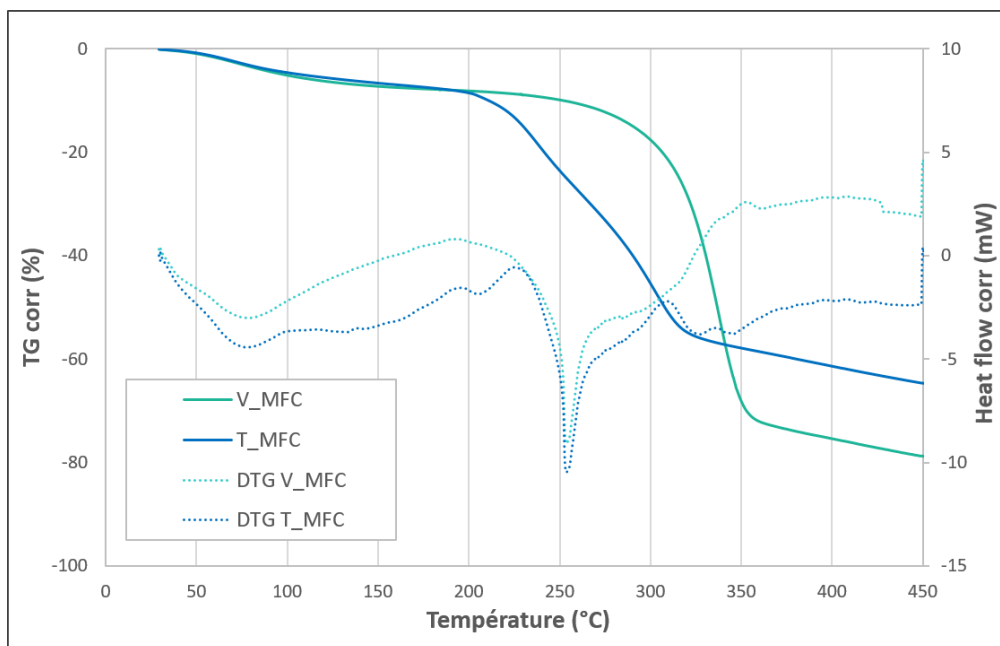
Lors du traitement thermique de recyclage, la surface de la fibre de carbone est modifiée. On suppose que si toute la matrice est dégradée, alors, l'ensimage, la fine couche de comptabilisant recouvrant la fibre, a disparu. Or, le rôle de cette couche nanométrique de polymère (généralement à base d'époxy) est de créer une adhérence chimique entre la fibre et la matrice et également de faciliter sa manipulation. La perte de l'ensimage impacte alors directement la future interface du composite 2<sup>nde</sup> génération et suggère que le transfert de charge sera moins efficace. De plus, comme mis en évidence lors des chapitres précédents la surface des fibres recyclées est hétérogène ce qui a tendance à générer des zones de concentrations de contraintes conduisant à une perte globale des propriétés mécaniques.

Aussi, l'une des questions récurrentes dans la formulation de nouveaux composites à partir de rCF est doit-on ou pas reconstituer cet ensimage ou du moins envisager une solution de « compensation », qui se traduit nécessairement par une étape complémentaire du procédé ? Il paraît assez essentiel de fonctionnaliser ou traiter les fibres après le recyclage thermique en vue de leur réutilisation. Une réponse possible, c'est l'objet de ce chapitre, se focalise sur l'emploi de microfibrilles de cellulose (MFCs) comme revêtement de surface des fibres de carbone recyclées. Le choix des microfibrilles de cellulose a premièrement été poussé par la volonté d'utilisation d'un matériau biosourcé en guise d'alternative à l'ensimage époxy traditionnel plus polluant. La deuxième raison, est liée aux excellentes propriétés mécaniques des MFCs pouvant compenser les dommages des fibres de carbone causés par le traitement de recyclage (GIORGINI et al., 2020). L'emploi de matériau cellulosique implique nécessairement des désavantages comme une faible tenue en température et une augmentation de l'affinité à l'eau. Les travaux réalisés visent à caractériser des fibres de carbone recyclées revêtues à différentes concentrations de MFCs non traitées ou oxydées au TEMPO. Pour cela, des analyses thermiques, physico-chimiques, morphologiques et mécaniques ont été entreprises afin d'évaluer le revêtement des fibres, notamment leur qualité d'imprégnation et leurs nouvelles propriétés.

### 6.1.1 Analyses de la nanocellulose et traitement des fibres

#### Comportement thermique des microfibrilles de cellulose

Les microfibrilles de cellulose non traitées (V\_MFC) et oxydées au TEMPO (T\_MFC) ont été caractérisées par DSC à  $5\text{ °C min}^{-1}$  sous azote jusque  $450\text{ °C}$ . Pour cela, des films de MFCs ont préalablement été réalisés à partir des suspensions aqueuses séchées à l'étuve à  $100\text{ °C}$  pendant 3 h. Le comportement thermique de ces films de MFCs est présenté en Figure 6.1. Les deux échantillons présentent une perte de masse de 9 % jusqu'à  $200\text{ °C}$  attribuée principalement à la perte d'humidité résiduelle. La dégradation thermique des MFCs semble commencer vers  $190\text{ °C}$  avec une perte de masse beaucoup plus prononcée pour la T\_MFC. L'oxydation au TEMPO a pour conséquence une diminution de la stabilité thermique de la cellulose native en raison de la suppression des groupes hydroxyles de la chaîne menant à la formation d'acide glucuronique (FUKUZUMI et al., 2009). Cette première décomposition des MFCs aboutit à des pertes de masses respectives de la V\_MFC et T\_MFC de 71 % et 55 %. Elle implique des processus multiples comme la déshydratation, la dépolymérisation et la décomposition des unités glycosidiques (KASIRI et al., 2018). Enfin, la formation d'un char carboné non volatile a lieu, aboutissant à une masse résiduelle à  $450\text{ °C}$  de 36 % pour l'échantillon T\_MFC et 21 % pour l'échantillon V\_MFC. Les légères différences dans le comportement thermique de ces deux films de MFCs résident principalement dans leur différence chimique et cristalline induite par leur procédé de fabrication. Ces analyses ont pu mettre en évidence la température de début de dégradation des échantillons de MFCs, mesurée à  $190\text{ °C}$ . Tout comme les fibres naturelles, ces nano-renforts sont limités dans leur température maximale d'utilisation et de mise en œuvre.



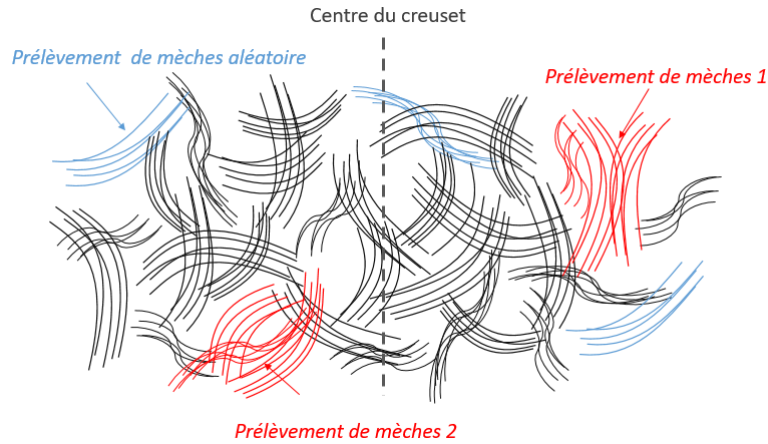
**Figure 6.1** – DSC des films de microfibrilles de cellulose non traitées (V\_MFC) et oxydées au TEMPO (T\_MFC)

#### Détails des traitements des fibres

Les fibres de carbone recyclées issues de la vapo-thermolyse de composite PA6 ont été traitées suivant le protocole décrit en Chapitre 2 par des microfibrilles de cellulose non traitées (V\_MFC) et oxydées au TEMPO (T\_MFC). Une partie des fibres de carbone recyclées a été prélevée aléatoirement pour des taux de MFCs de 1,3 wt. % par rapport au poids



de la fibre. Cependant, au sein du creuset, lors du recyclage, une forte hétérogénéité de dégradation de la matrice et par conséquent dans les propriétés des fibres peut être relevée. De ce fait, afin de comparer l'impact de la sélection des fibres sur les résultats mécaniques, des prélèvements de mèches ont été isolés. Un prélèvement, correspond à plusieurs mèches localisées au même endroit, ces fibres sont donc supposées présenter les mêmes caractéristiques. Une schématisation de ces prélèvements est visible en Figure 6.2. Pour les prélèvements 1 et 2, une partie des fibres a été laissée en l'état, en guise de référence pour la caractérisation mécanique et le reste a été traité à des taux de MFCs de 1,5 wt.% à 8 wt.%. Les différentes concentrations de V\_MFC et T\_MFC choisies sont répertoriées dans le Tableau 6.1.



**Figure 6.2** – Schématisation de l'arrangement de fibres recyclées à partir de composite non tissé et localisation des prélèvements de mèches pour le revêtement aux MFCs

**Table 6.1** – Détails des concentrations de MFCs déposées suivant le type de prélèvement des fibres de carbone recyclées

Concentration de MFC /poids de la fibre (wt.%)	Prélèvement de mèches
1,3	Aléatoire
1,5	1
2	1
6	1
8	2

### 6.1.2 Evaluation du revêtement de surface aux MFCs

L'évaluation du revêtement de surface aux MFCs doit être effectuée dans le but de vérifier la qualité du dépôt et son uniformité mais également d'observer les changements physico-chimique et morphologique de la fibre de carbone recyclée. Dans un premier temps, une analyse IRTF en transmission est réalisée afin de mettre en évidence les liaisons caractéristiques de la cellulose, censées être présentes à la surface des rCFs. Des analyses de gravimétrie d'adsorption de vapeur et de microscopie viennent ensuite compléter cette évaluation en caractérisant l'affinité à l'eau et la morphologie de surface des fibres revêtues aux MFCs. A noter qu'à partir d'une concentration de 6 wt.%, la séparation des monofilaments devient difficile. Le choix d'un même prélèvement initial a également été préféré pour améliorer

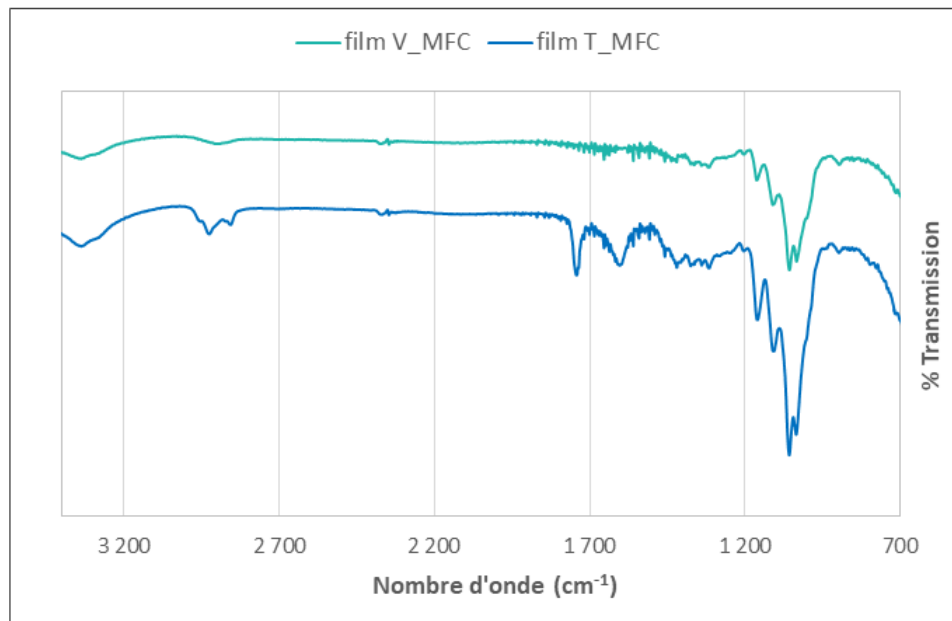
l'interprétation des analyses. Pour ces deux raisons, seule une partie des échantillons de fibres traitées aux MFCs a été caractérisée.

### Analyse chimique

Afin de vérifier la présence du revêtement de MFCs sur les fibres recyclées, des analyses chimiques par IRTF en mode transmission ont été réalisées. A titre de comparaison, les films de MFCs non traitées et oxydées au TEMPO ont été testés. Les spectres de ces échantillons, illustrés en Figure 6.3, présentent les principaux pics caractéristiques de la cellulose (AZUBUIKE et al., 2012)(MHD HANIFFA et al., 2017) à :

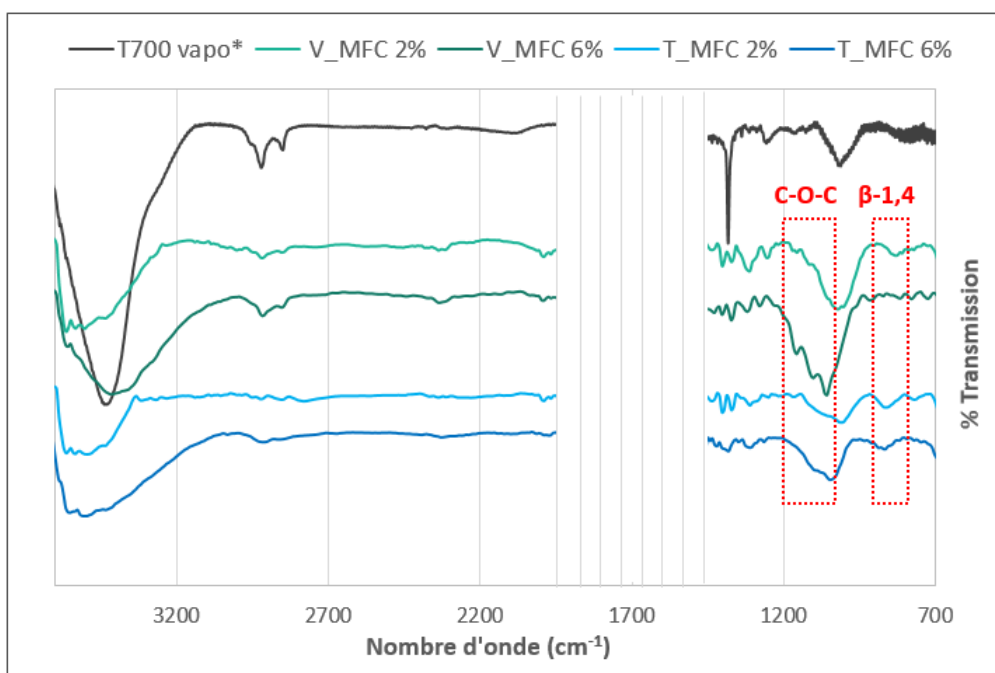
- $896\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison glycosidique ;
- $1035\text{ cm}^{-1}$  et  $1056\text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations d'élongation des liaisons  $C-O$  et  $O-H$  des groupes polysaccharides ;
- $1111\text{ cm}^{-1}$  et  $1160\text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation des liaisons éthers  $C-O-C$  ;
- Entre  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $2900\text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations d'élongation des liaisons  $C-H$  ;
- $3330\text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations d'élongation des groupes hydroxyles  $-OH$ .

Le film de T\_MFC montre deux pics supplémentaires à  $1729\text{ cm}^{-1}$  et à  $1602\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation des  $C=O$  des groupes acide carboxylique formés lors de l'oxydation au TEMPO de la cellulose (ZUWU TANG et al., 2017).



**Figure 6.3** – Spectre IRTF des films de microfibrilles de cellulose non traitées (V\_MFC) et oxydées au TEMPO (T\_MFC)

Les spectres des fibres recyclées avant et après revêtement aux V\_MFC et T\_MFC à des concentrations de 2 % et 6 % par rapport au poids de la fibre sont visibles en Figure 6.4. Les spectres des fibres traitées, entre les nombres d'onde de  $1400\text{ cm}^{-1}$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$ , présentent des valeurs d'absorbance à « saturation ». Les pics dans cette zone sont peu exploitables même après traitement mathématique et ne seront pas discutés. Cette saturation du signal est principalement liée au ratio de KBr/fibre lors de la réalisation de la pastille. Finalement, la preuve du dépôt des MFCs en surface des fibres recyclées se traduit par la présence des pics de vibration des liaisons  $C-O-C$  aux nombres d'ondes  $1111\text{ cm}^{-1}$  et  $1160\text{ cm}^{-1}$  et de la liaison glycosidique à  $896\text{ cm}^{-1}$ .

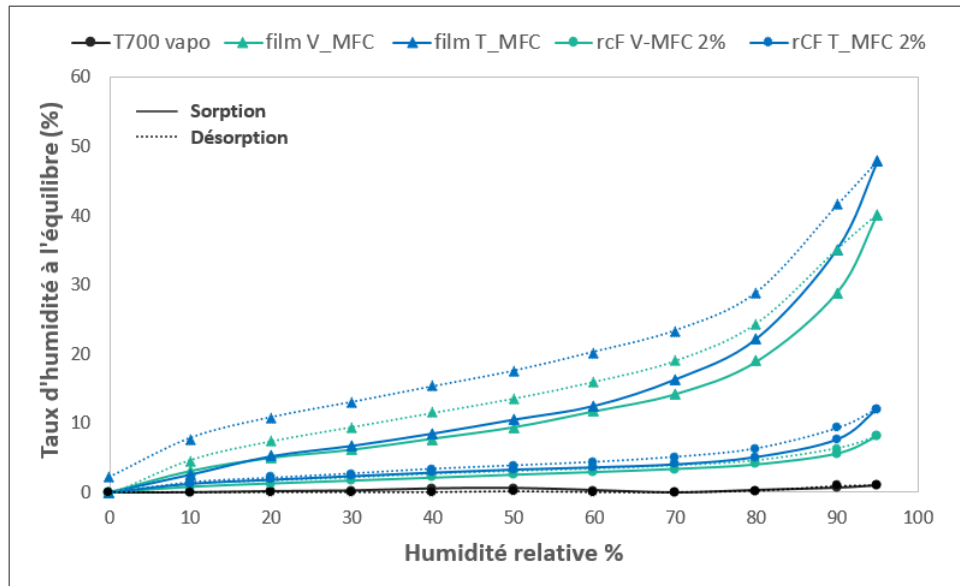


**Figure 6.4** – Spectre IRTF fibres de carbones recyclées avant et après revêtement aux V\_MFC et T\_MFC à des concentrations de 2 % et 6 %. \*Spectre de la fibre T700 vapo acquis avec optimisation du ratio de KBr.

### Comportement de sorption de la vapeur d'eau

Les fibres naturelles et par extrapolation les nanorenforts extraits de celles-ci sont bien connus comme étant de nature hydrophile. Connaissant ce comportement, des analyses de gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau ont été entreprises. Les courbes de sorption/désorption des matériaux de référence (fibre T700 et films de MFCs) et des fibres revêtues de microfibrilles de cellulose à une concentration de 2 % (id rCF V\_MFC 2 % et rCF T\_MFC 2 %) sont présentées en Figure 6.5.

Les échantillons de film de microfibrilles non traitées et oxydées au TEMPO montrent une forte affinité avec l'eau, avec une augmentation de masse de 40 % et 48 % respectivement pour un taux d'humidité relative (HR) de 95 %. Celle-ci est liée à l'important caractère hydrophile des MFCs, riches en groupes OH et COOH. Les profils des isothermes de ces deux échantillons sont relativement identiques jusqu'à un taux d'HR de 60 %, ce qui serait lié aux mêmes mécanismes de sorption. Au-delà de 60 % HR, les microfibrilles de cellulose traitées au TEMPO montrent une capacité de sorption supérieure. Les propriétés des matériaux cellulosiques, telles la cristallinité et la topographie de surface, ont une grande influence sur l'interaction avec l'eau. En même temps que l'introduction de groupes acide carboxylique par l'oxydation au TEMPO, la morphologie des fibres de cellulose a été modifiée et a conduit à une surface beaucoup plus rugueuse, pouvant mener à des mésopores (X. GUO et al., 2018), voire une porosité interne. Ainsi, ce sont ces changements dans la composition chimique, la cristallinité, et la morphologie (externe et interne) qui ont conduit à une sorption plus élevée des films de T\_MFC en comparaison des films non traités de V\_MFC au-delà de 60 % HR. Ces valeurs très élevées de sorption suggèrent des mécanismes couplés d'adsorption/absorption (0,4 g ou 0,48 g d'eau/g de MFC). A noter que l'hystérésis obtenue avec l'échantillon de film T\_MFC n'est pas fermée, indiquant qu'une partie des molécules d'eau est restée probablement piégée dans le volume.



**Figure 6.5** – Courbe de sorption/désorption des matériaux de référence et des fibres traitées aux V\_MFC et T\_MFC à des concentrations de 2 %

La fibre T700 issue de la vapo-thermolyse avant le revêtement aux MFCs n'a pas d'affinité avec l'eau avec un maximum de 0,9 % d'eau adsorbée, à 95 %HR. Toutefois, après revêtement, la présence des MFCs augmente les taux d'humidité adsorbée allant jusqu'à 8 % pour le revêtement aux V\_MFCs et 12 % pour le revêtement aux T\_MFCs. La même tendance est observée avec les rCF traitées aux T\_MFCs qui possèdent une meilleure affinité à l'eau. Les résultats indiquent donc que le film de MCF est majoritairement responsable du phénomène de sorption. Le dépôt de MCF ne représente que 2 % de la masse totale de l'échantillon et permet d'augmenter de manière importante la capacité de sorption des deux échantillons (4 g à 6 g d'eau/g de MFC).

Les isothermes des échantillons sont de type II ou III selon l'IUPAC (SING, 1985), à l'exception des fibres T700 récupérées après vapo-thermolyse. Ces types d'isothermes traduisent des matériaux non poreux ou macroporeux avec une adsorption multicouche (type II) ou bien autour des sites de surface les plus favorables ou « clusters » (type III), pour plus de détails se référer à l'Annexe G.

Les isothermes d'adsorption peuvent être exploités par la théorie proposée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) décrite par l'équation transformée BET sous sa forme linéaire :

$$\frac{p/p_0}{n^a(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left(\frac{C-1}{n_m^a C}\right) \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (6.1)$$

Avec :  $n_m^a$  la quantité d'adsorbant en  $\text{mol g}^{-1}$  nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire,  $p$  et  $p_0$  respectivement la pression à l'équilibre et la pression de vapeur saturante,  $C$  la constante liée à l'énergie molaire d'adsorption de la première couche.

Cette équation permet de déterminer le type d'isotherme via la constante  $C$  ainsi que la surface spécifique BET, le reste de la théorie est détaillée en Annexe G. Les données extraites des isothermes de sorption-désorption sont présentées dans le Tableau 6.2. Avec un coefficient de régression  $< 0,99$  et une constante  $C$  de 0,19 l'isotherme de la fibre T700 ne peut être exploité selon cette théorie. Les autres échantillons présentent des constantes de 3,5 à 12,

**Table 6.2** – Données extraites des isothermes de sorption-désorption de vapeur d'eau à 20 °C par la méthode BET

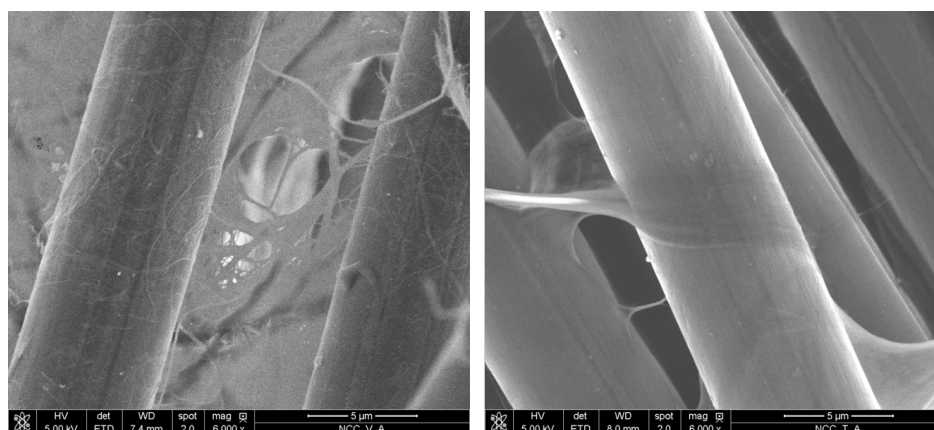
Echantillon	T700 vapo	film V_MFC	film T_MFC	rCF V_MFC 2 %	rCF T_MFC 2 %
Coefficient de régression	0,54	0,99	0,91	1	1
Constante C	0,19	8,5	3,5	8,5	12
Surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	n.a.	187,8	269,7	53,4	68,5
Plage p/p0	n.a.	0,11-0,32	0,11-0,32	0,10-0,30	0,10-0,30

relativement basses ( $< 50$ ), pouvant traduire une adsorption par les mécanismes multicouche et cluster. Les surfaces spécifiques du film de MFC oxydés au TEMPO et des rCFs revêtues de T\_MFCs sont nettement supérieures à leurs homologues non oxydées. Comme attendu le traitement au TEMPO permettrait d'améliorer l'interface fibre/matrice.

En conclusion, malgré une faible quantité de MFCs introduite par rapport au poids de la fibre, la fibre de carbone, auparavant non réactive à l'eau, augmente significativement son pouvoir adsorbant et absorbant. Là encore, la preuve du revêtement est apportée, mais non sans impact sur les propriétés physico-chimique de la fibre et la future adhésion avec la matrice. Il convient maintenant d'évaluer les changements de morphologie de surface induits par le dépôt de MFCs.

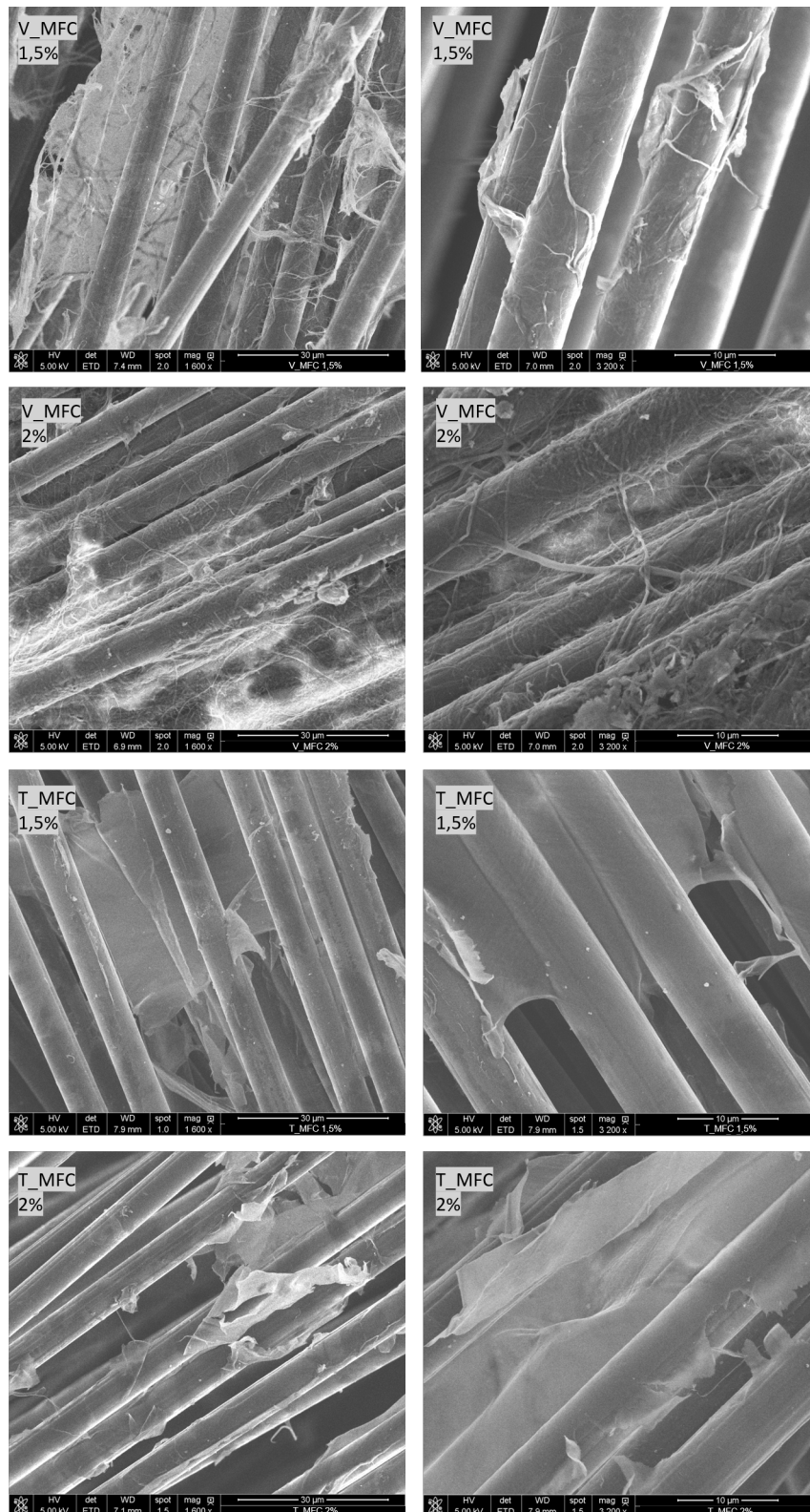
### Analyse morphologique du revêtement de MFCs

Le revêtement de nanorenfort a été observé au MEB environnemental sur les fibres recyclées, issues du prélèvement de mèches 1 et traités aux V\_MFC et T\_MFC à des concentrations de 1,5 % et 2 %. Les morphologies des deux revêtements de MFCs à des concentrations de 1,5 % sont illustrées en Figure 6.6.



**Figure 6.6** – Morphologie du revêtement de MFC ; à gauche MFCs non traitées (V\_MFC) ; à droites MFCs oxydées au TEMPO (T\_MFC) (5 kV  $\times$  6000)

Les deux nanorenforts ont des morphologies très différentes à l'échelle microscopique, là où les fibres traitées aux V\_MFC présentent un réseau de microfibrilles à leur surface, le revêtement de T\_MFC semble former une couche continue le long de la fibre. Cette singularité pourrait



**Figure 6.7** – Surfaces des fibres traitées par des V\_MFC et T\_MFC à des concentrations de 1,5 % et 2 % (5 kV × 1600, × 3200)



---

être la conséquence de plusieurs cycles de déstructuration mécanique appliqués à la cellulose, conduisant à une meilleure homogénéisation et une diminution du diamètre des microfibrilles.

Les surfaces des fibres traitées aux MFCs à des concentrations de 1,5 % et 2 % sont illustrées en Figure 6.7. A une concentration de 2 %, l'imprégnation des fibres recyclées paraît plus importante, mais elle génère également plus d'agrégats. La liaison entre les monofilaments de carbone peut être faite grâce au film de microfibrille de cellulose, notamment avec les T\_MFC. Cette capacité peut être très intéressante, par exemple, dans l'imprégnation de tissus de fibres recyclées pour faciliter leur manipulation et améliorer les propriétés du composite final. Néanmoins, on remarque que le revêtement de T\_MFC est très fragile du fait de déchirures présentes localement, liées à la manipulation et séparation des fibres. D'après ces analyses morphologiques, on peut supposer que le revêtement de T\_MFC étant plus homogène, il est le meilleur candidat en guise de remplacement de l'ensimage et pour combler les défauts de surface induits par le procédé de recyclage. L'analyse des propriétés mécaniques des fibres aux différentes concentrations permettra de confirmer cette hypothèse.

### 6.1.3 Propriétés mécaniques des fibres traitées aux MFCs

La fibre recyclée T700 et les fibres traitées aux MFCs ont été testées en traction sur monofilament et leurs propriétés mécaniques avec traitement statistique sont respectivement présentées en Tableau 6.3 et Tableau 6.4. Les essais réalisés sur les fibres recyclées T700 mettent en évidence l'impact de la méthode de prélèvement menant à des indices CRM de 58 % pour un prélèvement aléatoire, à 67 % pour un prélèvement au sein d'une même mèche. Cette différence est une conséquence directe des hétérogénéités de la dégradation de la matrice ou des fibres au sein du creuset. Pour une lecture plus juste, chaque fibre traitée aux MFCs est comparée aux références ayant le même mode de prélèvement (aléatoire, prélèvement 1 ou 2).

Les rCFs traitées à la V\_MFC montrent des contraintes à la rupture légèrement supérieures à la fibre T700 après vapo-thermolyse avec des valeurs de 3060 MPa à 3580 MPa. Les indices CRM relevés augmentent de 58 % à 62 % pour une concentration de 1,3 %, de 67 % à 69 % pour des concentrations de 1,5 % à 6 % et enfin de 66 % à 73 % pour la concentration de 8 %. Dans la globalité, plus la concentration de V\_MFC est élevée, plus la contrainte à la rupture augmente. Les mêmes observations peuvent être notées pour les rCFs traitées à la T\_MFC avec des contraintes à rupture allant de 3326 MPa à 3856 MPa pour des indices CRM de 68 % à 79 %. Le revêtement aux MFCs semble donc améliorer les propriétés mécaniques des fibres recyclées en vapo-thermolyse. En comparant les deux types de nanorenfort, on s'aperçoit que les contraintes à la rupture sont nettement supérieures avec l'utilisation de la T\_MFC. Ce résultat est probablement lié à la grande différence de morphologie entre les MFCs présentées précédemment. En effet, on peut supposer que les T\_MFC amènent à un recouvrement plus homogène de la surface.

Afin de compléter les résultats mécaniques, les traitements statistiques des données par les lois de Student et Weibull ont été réalisés. Les contraintes à la rupture encadrées par l'intervalle de confiance à 95 % sont illustrées en Figure 6.8. La majorité des intervalles de confiance se chevauche, il est donc difficile de confirmer les affirmations précédentes bien que la même tendance soit visible pour toutes les concentrations ; avec les fibres T\_MFCs supérieures aux rCFs non traitées et traitées aux V\_MFC. Toutefois, les rCF traitées à la T\_MFC à 1,3 % et 8 % se distinguent de la fibre recyclée référence atteignant même le domaine d'intervalle de la fibre T700 vierge pour la concentration à 8 %. A noter qu'à partir d'une concentration de MFCs de 6 % par rapport au poids de la fibre, l'extraction du monofilament de la mèche de fibre devient délicate. Les monofilaments les moins résistants se cassent lors de la manipulation. Dans ce cas, les données mécaniques générées expérimentalement ne représentent pas la résistance de toutes les fibres présentes dans le matériau (PADGETT et al., 1995).

**Table 6.3** – Propriétés mécaniques de la fibre T700 référence avant et après vapo-thermolyse du composite PA6

Echantillon	T700		T700 vapo	
Prélèvement	A	A	1	2
$\sigma_r$ (MPa)	4081	2847	3271	3231
Ecart-type (MPa)	764	656	615	699
Indice CRM (%)	-	58	67	66
Intervalle de confiance à 95% (MPa)	258	216	328	348
Module de Weibull $w$	5,76	4,58	4,47	5,19
Facteur d'échelle $\sigma_0$ (MPa)	4553	3218	3838	3807

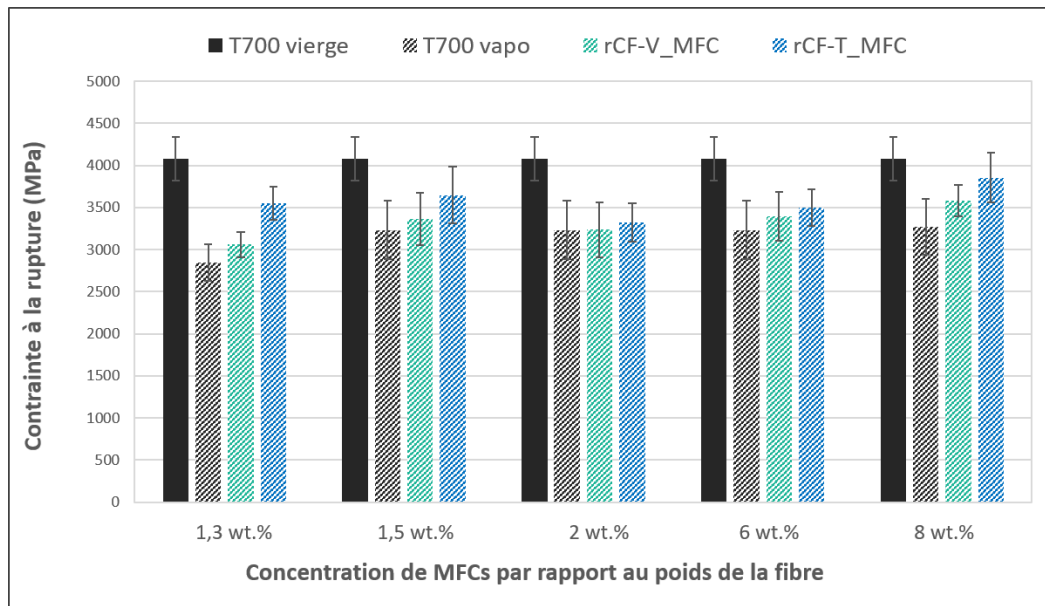
**Table 6.4** – Propriétés mécaniques des fibres traitées aux microfibrilles de cellulose vierge et oxydées au TEMPO

Echantillon	V_MFC				
	1,3 %	1,5 %	2,0 %	6,0 %	8,0 %
Prélèvement	A	1	1	1	2
$\sigma_r$ (MPa)	3060	3364	3236	3394	3580
Ecart-type (MPa)	546	670	671	628	576
Indice CRM (%)	62	69	66	69	73
Intervalle de confiance à 95 % (MPa)	152	313	324	294	187
Module de Weibull $w$	6,12	5,04	4,84	5,38	7,51
Facteur d'échelle $\sigma_0$ (MPa)	3370	3870	3788	3856	3909

Echantillon	T_MFC				
	1,3 %	1,5 %	2,0 %	6,0 %	8,0 %
Prélèvement	A	1	1	1	2
$\sigma_r$ (MPa)	3548	3644	3326	3501	3856
Ecart-type (MPa)	723	584	536	478	725
Indice CRM (%)	72	74	68	72	79
Intervalle de confiance à 95 % (MPa)	195	337	226	217	299
Module de Weibull $w$	5,44	6,06	6,23	7,57	4,4
Facteur d'échelle $\sigma_0$ (MPa)	3942	4187	3696	3882	4539

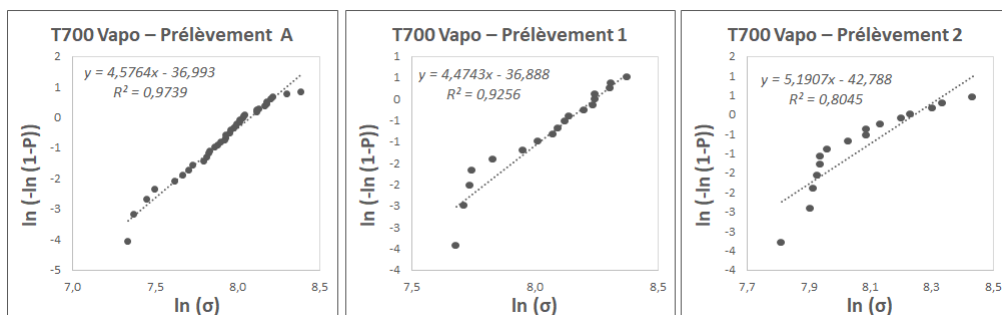




**Figure 6.8** – Contraintes à la rupture des fibres de carbone recyclées à différentes concentrations de MFCs

Les modules de Weibull bas pour presque toutes les fibres (y compris les références) traduisent une grande répartition des défauts. Seules les rCFs traitées à des concentrations de 8 % de V\_MFC et 6 % de T\_MFC montrent un module élevé de 7,51 et 7,57 respectivement. La présélection manuelle des fibres les plus résistantes a pu grandement influencer ces modules. Les facteurs d'échelle des fibres traitées aux V\_MFC ne semblent pas se démarquer de ceux de référence, contrairement à celles traitées aux T\_MFC qui atteignent des valeurs de 3696 MPa à 4539 MPa. Ces facteurs d'échelle élevés traduisent un plus grand nombre de fibres résistantes aux domaines de haute contrainte, mais de par un faible module de Weibull, également des ruptures à très basse contrainte. Cette observation est également liée à la morphologie des T\_MFC qui se déposent sous forme de film homogène. Dans le cas où la continuité du film est rompue, cela engendrera des zones de concentration de contraintes.

Les Figures 6.9, 6.10 et 6.11 représentent les diagrammes de Weibull des fibres recyclées avant et après revêtement aux MFCs. En cohérence avec les résultats présentés en 4.3.3, les diagrammes des fibres T700 après vapo-thermolyse montrent un écart dans la plage de contraintes faibles, relevant d'une distribution de Weibull bimodale liée à la présence de défauts en surface.



**Figure 6.9** – Diagramme de Weibull des prélèvements de fibres T700 recyclées par vapo-thermolyse

Les fibres prélevées aléatoirement et renforcés à 1,3% de MFCs présentent une distribution similaire à leur diagramme de référence, laissant supposer peu d'effet de la MFC concernant le lissage des défauts. Au contraire, les fibres issues du prélèvement 1 et traités à des taux de MFCs de jusqu'à 2 % semblent revenir à une distribution de Weibull unimodale, particulièrement visible sur les échantillons V\_MFC 1,5 %, T\_MFC 1,5 % et T\_MFC 2 %. Ces observations prouvent que les microfibrilles de cellulose, ont un impact direct sur la qualité de la surface des fibres recyclées et pourraient compenser les défauts induits par le recyclage. Au delà d'un taux de MFCs de 6 %, cet effet disparaît certainement par la création d'agglomérats de MFCs, conséquence de leur plus grande concentration.

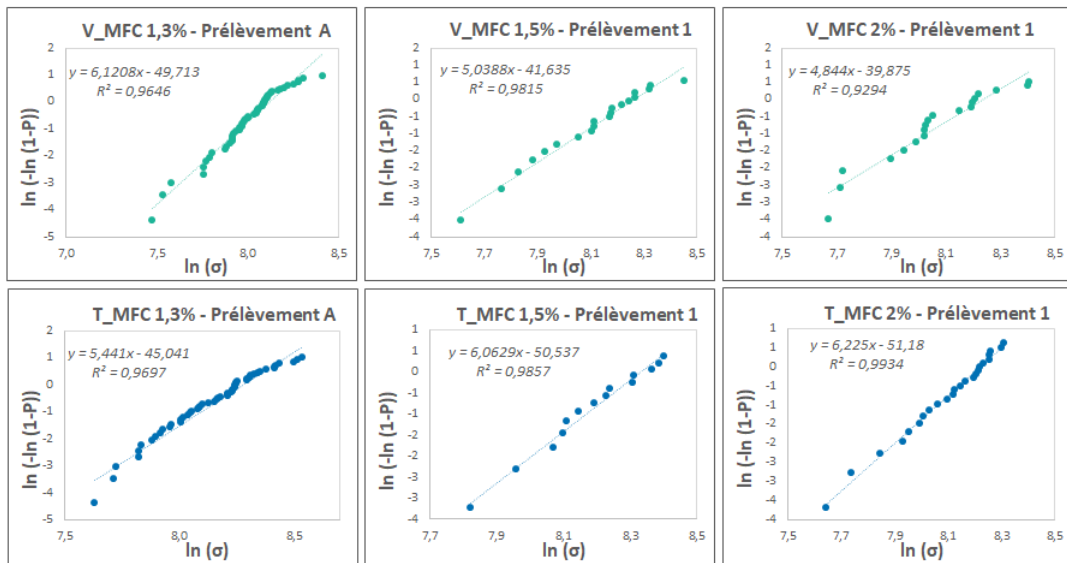


Figure 6.10 – Diagramme de Weibull des fibres traitées aux MFCs à des concentration de 1,3% à 2%

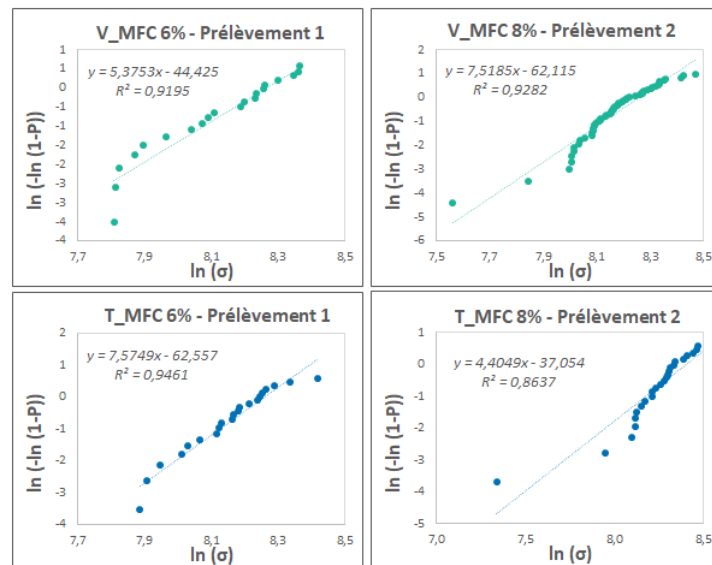


Figure 6.11 – Diagramme de Weibull des fibres traitées aux MFCs à des concentration de 6% à 8%

---

### 6.1.4 Bilan de la première voie de valorisation des rCFs

Ces travaux ont permis d'estimer la solution de l'emploi de MFCs en guise de revêtement des fibres de carbone recyclées. Tout d'abord, les propriétés thermiques des microfibrilles de celluloses ont révélé une température de début de dégradation à 190°C pouvant être limitante dans l'emploi de ces matériaux en guise d'agent de surface et de nano-charge. Avec ce type de revêtement, les fibres de carbone ne peuvent être associées qu'à des matrices thermodurcissables ou thermoplastiques standard tel que le PE, PP ou PA. Plusieurs concentrations de MFCs ont ensuite été choisies allant de taux classiques d'ensimage (1,3 % à 2 %), à des taux plus élevés. L'analyse IRTF a permis de mettre en évidence les liaisons caractéristiques de la cellulose à la surface des fibres, prouvant ainsi la bonne réussite de l'imprégnation. Les analyses de gravimétrie d'adsorption de vapeur ont montré que le revêtement augmente l'affinité à l'eau des fibres même à une faible concentration de MFCs. Cette nouvelle propriété, en fonction des applications visées, peut être limitante dans le ré-emploi des fibres de carbone recyclées. Néanmoins, elle pourrait permettre une meilleure interface des rCFs avec d'autres renforts comme les renforts naturels. D'importantes différences de morphologie de surface ont été relevées entre les fibres revêtues de MFCs non traitées et oxydées au TEMPO. Ces dernières forment une couche plus homogène. Enfin, le but final de ce traitement étant la compensation de la perte des propriétés mécaniques due au recyclage, des tests de traction sur monofilament des fibres traitées ont été entrepris. Il a été clairement observé que les fibres revêtues de MFCs oxydées au TEMPO montrent de meilleures propriétés mécaniques. Les concentrations optimums semblent se situer à des taux classiques d'ensimage entre 1,5 % et 2 %. Au-delà les MFCs forment un film interconnecté entre mono-filaments ce qui peut avoir un intérêt certain dans l'imprégnation de tissus recyclés par exemple.

## 6.2 Introduction de rCFs au sein de composites à fibre de jute

L'hybridation des renforts, par l'introduction de fibres de carbone recyclées dans un composite à fibre de jute, vise à explorer de nouvelles solutions de valorisation de ces fibres. L'objectif de ces travaux est la formulation d'un composite hybride rCF/fibre de jute destiné à des applications non critiques, permettant de concurrencer les composites à fibres de verre par un allègement du poids de la pièce finale et une réduction de l'impact environnemental. Pour cela, un composite rCF-jute/PA6 comprenant des taux massiques de 19 wt.% de rCF et 20 wt.% de jute a été mis en œuvre par thermocompression. Un composite à renfort exclusivement jute a également été formulé comme support de comparaison pour un taux massique de 39 wt.%. Pour rappel, les séquences d'empilement de ces composites et le procédé de thermocompression ont été décrits au Chapitre 2.5.2.

### 6.2.1 Propriétés morphologiques

#### Porosité au sein des composites formulés

La porosité est l'un des problèmes majeurs dans la formulation de matériaux composites à renforts fibreux. Celle-ci est majoritairement causée par l'air emprisonné dans le tissage lors de l'imprégnation par la matrice. Les paramètres de mise en œuvre permettent de réduire ce phénomène. La porosité, si elle est non maîtrisée, peut avoir un impact considérable sur les propriétés mécaniques et physiques du composite. Dans le but de déterminer le pourcentage de vide au sein des composites, leur masse volumique, après étuvage pendant 3 h à 110 °C, a été mesurée grâce à une balance à double pesée. Elle est de 1,2130 g cm<sup>-3</sup> pour le composite jute/PA6 et de 1,3029 g cm<sup>-3</sup> pour le composite rCF-jute/PA6. La masse volumique des

fibres de carbone étant plus élevée, l'hybridation des renforts diminue la légèreté finale du composite formulé. La densité théorique a été calculée par l'équation suivante :

$$d_{\text{théorique}} = \frac{1}{\left(\frac{W_m}{\rho_m} + \frac{W_j}{\rho_j} + \frac{W_c}{\rho_c}\right)} \quad (6.2)$$

Avec :  $W_m$ ,  $W_j$  et  $W_c$  les taux massiques de matrice, jute et carbone ;  $\rho_m$  ( $1,14 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $\rho_j$  ( $1,40 \text{ g cm}^{-3}$ ) et  $\rho_c$  ( $1,78 \text{ g cm}^{-3}$ ) les masses volumiques de la matrice, des fibres de jute et de carbone

Le taux de porosité interne a ensuite été estimé par l'équation :

$$\varphi = \frac{d_{\text{mesurée}} - d_{\text{théorique}}}{d_{\text{théorique}}} \quad (6.3)$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.5. Le composite jute/PA6 présente une densité mesurée plus faible que la densité théorique, amenant à un taux de porosité négatif. Il est possible qu'une partie des composants des fibres de jute, comme les cires et la pectine, se soit dégradée modifiant ainsi la valeur du taux massique de fibres introduites. Dans ce cas, même si de la porosité a été induite par le procédé, il est difficile de la quantifier. Le taux de porosité trouvé pour le composite rCF-jute/PA6 est satisfaisant avec 2,2 %. Cette valeur est à nuancer avec le phénomène décrit ci-dessus, les cires et pectines issues de la jute ayant également disparu pour ce composite. A noter qu'un pourcentage de vides inférieur à 1 % est requis pour les applications aéronautiques, et inférieur à 5 % pour les applications automobile et marine (SHAH, 2013).

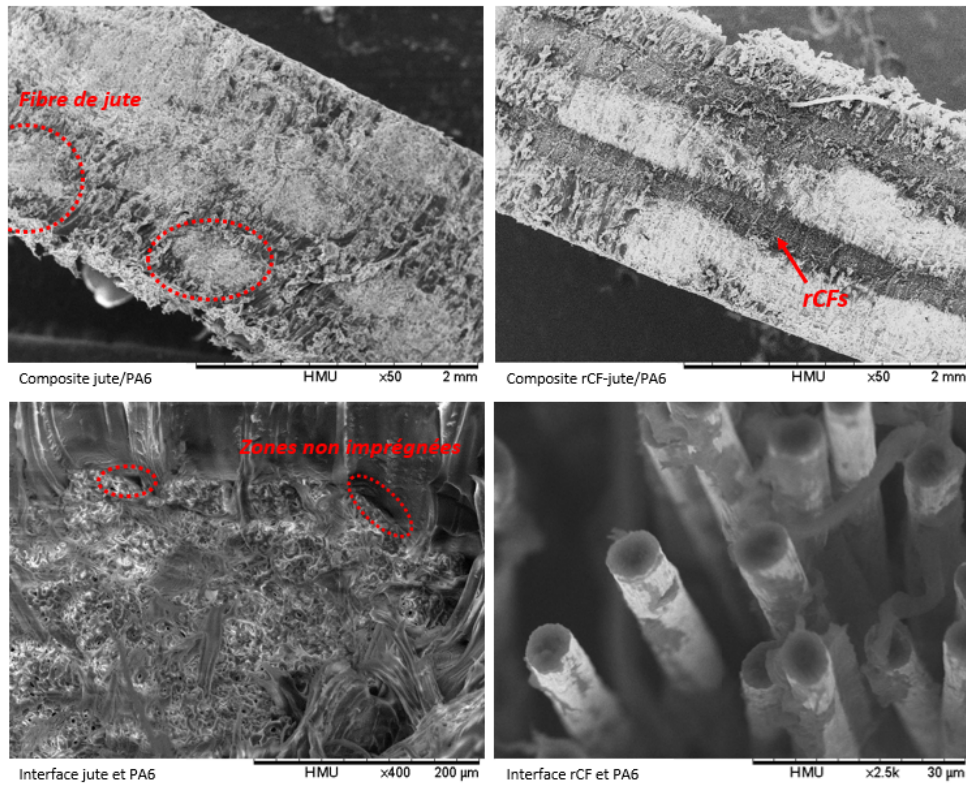
**Table 6.5** – Densités théoriques et mesurées des composites jute/PA6 et rCF-jute/PA6 et leurs taux de porosité associés.

Composite	Densité théorique	Densité mesurée	Taux de porosité (%)
Jute/PA6	1,23	1,21	-
rCF-jute/PA6	1,27	1,30	2,2

### Évaluation de l'adhésion de la matrice

Les profils de coupe des deux composites ont été observés au MEB de table (Figure 6.12) pour estimer la qualité de l'interface et relever de possibles défauts d'imprégnation. Conformément aux analyses ci-dessus, les composites ne montrent pas ou peu de porosité. L'interface entre la jute et le PA6 est en majorité satisfaisante puisque la matrice semble avoir pénétré le tissu jusqu'entre les fibres élémentaires de jute. A noter que quelques zones de décohésion peuvent néanmoins être visibles.

Les fibres de carbone présentent une certaine compatibilité avec le PA6 comme l'atteste les nombreux résidus de matrice à leur surface. Les incompatibilités fibres naturelles/matrice sont bien souvent un point limitant à leur usage généralisé dans les composites. Dans notre cas, le choix de la matrice PA6, montrant une forte polarité, limite ce phénomène. De plus, même si les fibres de jute ont pu être très légèrement dégradées lors du procédé de thermocompression, le temps court de mise en œuvre associé à la forte pression appliquée ont permis une bonne imprégnation des tissus. Le transfert des sollicitations mécaniques au niveau de l'interface devrait donc être assuré, autant sur les fibres de jute que de carbone.



**Figure 6.12** – Profil de coupe du composite jute/PA6 et composite rCF-jute/PA6 (15 kV  $\times$  50,  $\times$  400,  $\times$  2500)

### 6.2.2 Propriétés mécaniques des composites

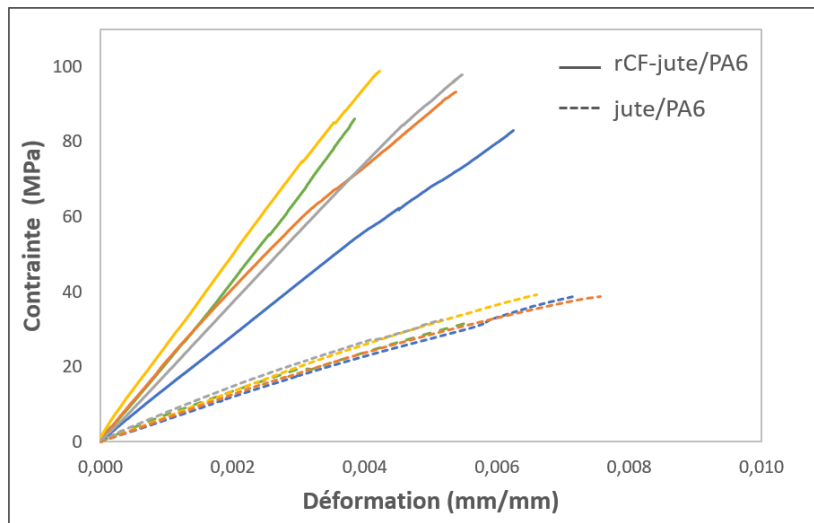
Les propriétés mécaniques du composites jute/PA6 et du composite rCF-jute/PA6 ont été caractérisées en traction uniaxiale et en flexion 3 points. A noter que les contraintes n'ont pas été normalisées par rapport au taux réel de fibre.

#### Comportement mécanique en traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale sur les composites ont été réalisés, les courbes contrainte-déformation des 5 éprouvettes testées par formulation sont visibles en Figure 6.13. Le composite rCF-jute/PA6 montre un comportement linéaire élastique amenant à une rupture fragile. Concernant le composite jute/PA6 une légère perte de linéarité peut être observée, accompagnée par une augmentation de déformation à rupture étant liée aux propriétés mécaniques du jute.

Les propriétés mécaniques en traction, moyennées des 5 éprouvettes testées, sont présentées en Tableau 6.6. Une nette augmentation de respectivement + 155 % pour la contrainte à la rupture et + 202 % pour le module élastique sont observées avec le remplacement de la moitié du renfort de jute par des fibres de carbone recyclées. Une diminution de 25 % de la déformation à la rupture est cependant observée, conséquence de la rigidité des fibres de carbone. Les écarts types relevés sur le composite rCF-jute/PA6 sont plus élevés et, comme pour les tests de traction sur monofilament, sont dus à la nature « fragile » de la fibre de carbone et de leur grande distribution de contrainte.

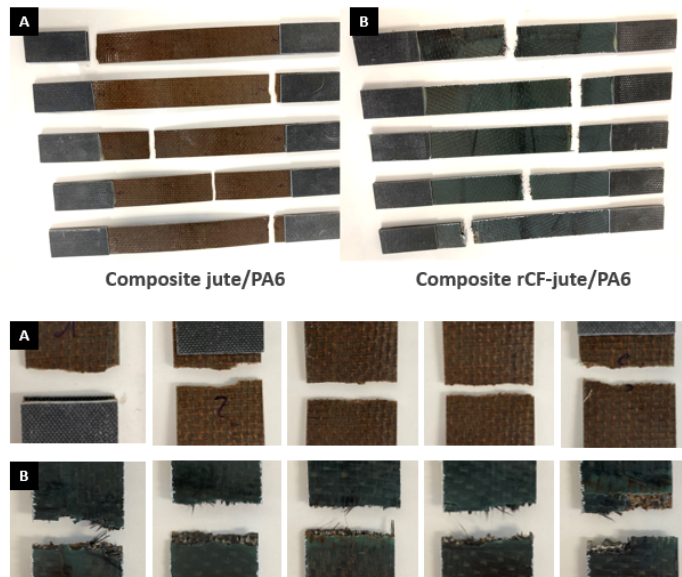
Les localisations des ruptures sont présentées en Figure 6.14. La majorité des éprouvettes ont rompu en dehors des mors à l'exception de la première éprouvette du composite à fibre de jute.



**Figure 6.13** – Courbes contrainte-déformation des 5 éprouvettes de traction du composite jute/PA6 (ligne pointillée) et du composite rCF-jute/PA6 (ligne continue)

**Table 6.6** – Propriétés mécaniques issues de l’essai de traction uniaxiale sur les composites jute/PA6 et rCF-jute/PA6

Composite	Contrainte à la rupture (MPa)	Module élastique (GPa)	Déformation à la rupture (%)
jute/PA6	$36,3 \pm 3,7$	$6,5 \pm 0,4$	$0,64 \pm 0,10$
rCF-jute/PA6	$92,6 \pm 5,9$	$19,6 \pm 3,7$	$0,48 \pm 0,13$



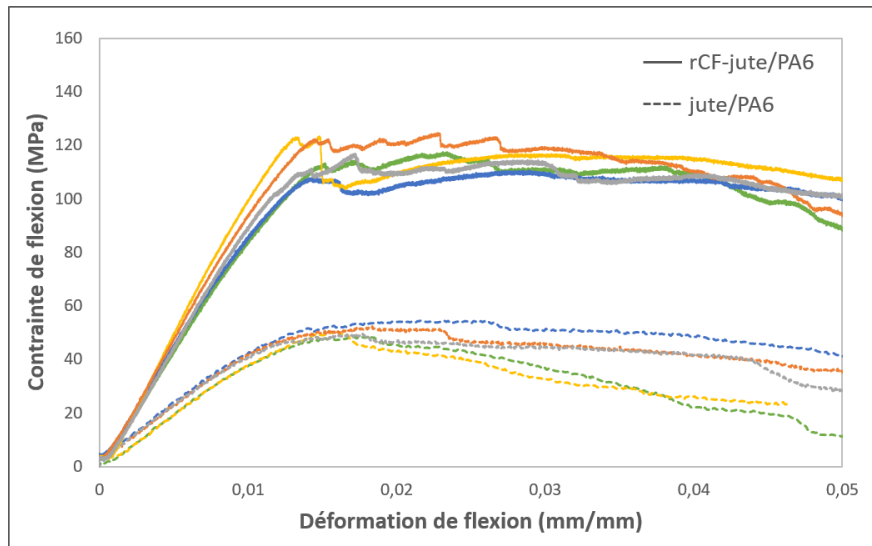
**Figure 6.14** – Localisation et profil de rupture du composite (a) jute/PA6 et du composite (b)rCF-jute/PA6



Les ruptures du composite rCF-jute/PA6 semblent systématiquement avoir lieu à la jonction entre deux morceaux de tissus de carbone recyclé (zone noire). Cela était attendu puisqu'à cet endroit il n'y pas de continuité physique du renfort assurant un bon transfert des forces appliquées. Ces jonctions, pouvant être considérées comme des cavités, sont génératrices de zones de concentration de contraintes. La dimension du déchet composite préalablement recyclé paraît alors déterminante pour la réutilisation des fibres de carbone. Les profils de rupture ont ensuite été comparés. Le composite jute/PA6 présente une rupture nette latérale et localement angulaire le long d'un défaut traduisant comme dit précédemment une bonne imprégnation. Concernant le composite rCF-jute/PA6, les profils sont moins nets et des ruptures de mèches le long de la sollicitation en traction sont visibles. Des décohésions entre les renforts sont apparentes sur certaines éprouvettes traduisant la faible interaction entre les fibres naturelles et les fibres de carbone qui repose majoritairement sur le principe d'adhésion mécanique.

### Comportement mécanique en flexion 3 points

Le comportement mécanique des composites testés en flexion 3 points a été évalué et est représenté par la courbe contrainte-déformation visible en Figure 6.15. Puisqu'aucune rupture généralisée des échantillons n'est observée, conformément aux normes ASTM 790 et ISO 178, l'essai est arrêté après 3 % de déformation (flèche conventionnelle). Les courbes des échantillons présentent une ou plusieurs chutes de charge, spécialement visible pour le composite rCF-jute/PA6. Celles-ci pourraient être liées au déchaussement des fibres, à l'apparition de microfissures dans la matrice ou à la rupture fragile de la matrice. Les propriétés mécaniques des deux échantillons sont présentées dans le Tableau 6.7. Pour rappel, la contrainte à la flexion est la contrainte mesurée à la flèche conventionnelle et le module élastique est obtenu par la pente de la courbe contrainte-déformation dans le domaine élastique. Une nette augmentation des propriétés mécaniques est constatée avec respectivement + 169 % pour la contrainte à la flexion et + 141 % pour le module de flexion grâce à l'introduction des fibres de carbone.

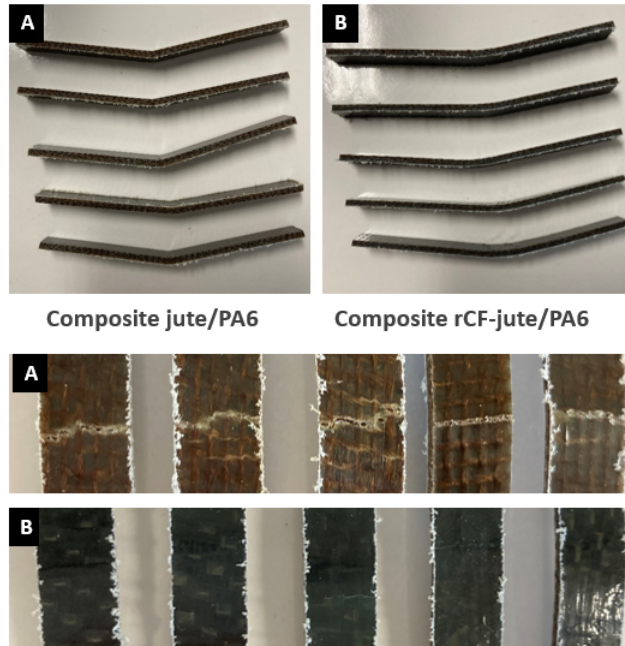


**Figure 6.15** – Courbes contrainte-déformation des 5 éprouvettes de flexion du composite jute/PA6 (ligne pointillée) et du composite rCF-jute/PA6 (ligne continue)

Les profils des éprouvettes après essais sont présentés en Figure 6.16. La déformation plastique du matériau est bien visible et est plus prononcée pour le composite jute/PA6. Sur ce composite, des ruptures latérales ou angulaires de la matrice ont eu lieu traduisant un

**Table 6.7** – Propriétés mécaniques issues de l'essai de flexion 3 points sur les composites jute/PA6 et rCF-jute/PA6

Composite	Contrainte à la flexion (MPa)	Module élastique (GPa)
jute/PA6	$42,2 \pm 7,2$	$3,7 \pm 0,1$
rCF-jute/PA6	$113,5 \pm 4,0$	$8,9 \pm 0,7$

**Figure 6.16** – Profil des éprouvettes après flexion du composite jute/PA6 et du composite rCF-jute/PA6

mauvais transfert des charges vers le renfort. Cette rupture est représentée sur la courbe contrainte-déformation par une seule chute de charge suivie de la baisse progressive de la contrainte mesurée. Aucune rupture de matrice n'est apparente sur le composite rCF-jute/PA6. Néanmoins, des microfissures peuvent être localement observées, responsables des chutes de charges successives des courbes contrainte-déformation associées.

### 6.2.3 Bilan de la seconde voie de valorisation des rCFs

Les clichés en coupe ont révélé une bonne imprégnation de la matrice jusqu'à la fibre élémentaire de jute et monofilament de carbone. Cette faible porosité des composites formulés est principalement liée au procédé de mise en œuvre à haute pression. Que ce soit pour l'essai de traction ou de flexion, les contraintes maximales et les modules d'élasticité du composite rCF-jute/PA6 sont bien supérieurs à ceux du composite jute/PA6. L'intégration des fibres de carbone recyclées dans le but d'augmenter la résistance des composites à renfort naturel est validée. Toutefois, comme discuté lors des analyses des faciès de rupture, les interfaces jute/matrice et rCF/jute peuvent être améliorées. La jonction des tissus de carbone a créé une zone génératrice de contrainte, on peut affirmer que pour l'utilisation en l'état des tissus recyclés, les dimensions du déchet composite sont déterminantes.



**Table 6.8** – Comparaison des propriétés mécaniques en traction et flexion du composite rCF-jute/PA6 par rapport à la littérature (\*) résultats mécaniques présentés pour deux sens de sollicitation

Composite	Taux de fibres	Propriété en traction	Propriété en flexion
rCF-jute/PA6	VrCF = 14%	$\sigma_r = 93\text{MPa}$	$\sigma_f = 114\text{ MPa}$
	Vjute = 28%	$E = 19,6\text{ GPa}$ $\varepsilon_r = 0,48\%$	$E = 8,9\text{ GPa}$
CF-lin/epoxy (KUREEMUN et al., 2018)	VCF = 14%	$\sigma_r = 239\text{ MPa}$	-
	Vlin = 29%	$E = 16,5\text{ GPa}$ $\varepsilon_r = 1,4\%$	-
CF-jute/epoxy (ASHWORTH et al., 2016)	VCF = 10%	$\sigma_r = 98\text{ MPa}$	-
	Vjute = 36%	$E = 15,1\text{ GPa}$	-
CF-jute/epoxy (RAMANA et al., 2017)	VCF = 22%	$\sigma_r = 213\text{ MPa}$	$\sigma_f = 380\text{ MPa}$
	Vjute = 23%	$E = 26,6\text{ GPa}$ $\varepsilon_r = 1,8\%$	$E = 8,1\text{ GPa}$
CF-jute/epoxy (ABD EL-BAKY, 2017)	VCF = 6%	$\sigma_r = 90\text{ MPa}$	$\sigma_f = 104\text{ MPa}$
	Vjute = 17%	$E = 2,8\text{ GPa}$ $\varepsilon_r = 3,0\%$	$E = 9,6\text{ GPa}$ $\varepsilon_f = 1,1\%$
*rCF/PA6 (JLASSI, S., 2019)	V = 28%	$\sigma_r = 195-227\text{ MPa}$ $E = 17,6\text{ GPa}$ $\varepsilon_r = 1,2-1,4\%$	$\sigma_f = 224-245\text{ MPa}$ $E = 19,2-19,7\text{ GPa}$

Les propriétés mécaniques des composites hybrides sont variables et dépendent de nombreux paramètres tel le choix des fibres naturelles, le type de matrice, les taux volumique de fibre et leur séquence d'empilement. Une comparaison (Tableau 6.8) montre que les contraintes à la rupture en traction de nos composites se situent dans la gamme basse, avec des valeurs relevées dans la littérature de 90 MPa à 239 MPa selon le taux de fibres choisi. Toutefois, les modules élastiques de nos composites sont plutôt intéressants en regard de la littérature pour des valeurs comprises en traction entre 2,8-26,6 GPa et en flexion entre 8,1- 9,6 GPa. Ces performances mécaniques sont satisfaisantes dans la mesure où la fibre de carbone recyclée utilisée avait été impactée par le procédé de recyclage. A noter que le choix d'une matrice thermoplastique PA6 par rapport à une matrice thermodurcissable type époxy, peut entraîner une légère baisse des propriétés mécaniques attendues. Les séquences d'empilement ont également un fort impact sur la réussite du transfert de charge. Avec, une bonne répartition des renforts, KUREEMUN et al. a par exemple obtenu une contrainte à la rupture en traction de 239 MPa et un module de 16,5 GPa pour un taux volumique de fibre similaire à notre composite (14 % carbone, 29 % fibre lin)(KUREEMUN et al., 2018). En complément, il paraît judicieux de comparer notre composite hybride à celui formulé par JLASSI, S.(JLASSI, S., 2019) à partir de mats aléatoires de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse et matrice PA6. Ce dernier montre des propriétés mécaniques en traction et flexion bien plus

élevées pour un taux volumique de fibres plus faible. Cette différence peut s'expliquer par la non-continuité de nos plis de renfort de fibre de carbone favorisant les zones de concentration de contraintes et également par une fibre initiale T300 naturellement moins résistante que la fibre initiale T700 choisie par JLASSI, S.

En guise de perspectives de travaux, la jonction entre les morceaux de tissus recyclés doit être améliorée en retravaillant la superposition ou bien un associant les mèches de rCFs aux extrémités. Le focus n'ayant pas été fait sur les interactions aux l'interfaces fibres/matrice et fibre/fibre, il paraît pertinent d'évaluer la compatibilité des rCFs (supposées non polaires avant recyclage) avec la matrice PA6 et les fibres naturelles. Enfin, plusieurs formulations peuvent être faites en variant les taux volumiques de fibre de carbone recyclées et la répartition des plis. En gardant le même protocole de mise en œuvre, une formulation hybride avec des fibres de carbone vierges pourrait également être envisagée afin d'évaluer l'impact du recyclage sur les propriétés du composite final. Finalement, une dernière amélioration pourrait être l'introduction de MFCs comme troisième renfort. URIBE et al. a pu attester d'une amélioration de + 26 % dans la résistance en traction des composites à fibres de carbone traités au T\_MFCs par rapport à ceux non traités (URIBE et al., 2017b). Les résultats mécaniques précédents testés à l'échelle micro ayant été très encourageants, on peut s'attendre dans le cas d'un hybride rCF-T\_MFC-jute à une meilleure interface et en conséquence un meilleur transfert de charge.

### 6.3 Questions environnementales et techniques

La faisabilité et l'efficacité du recyclage thermique des fibres de carbone issues des composites à matrices thermodurcissables et thermoplastiques sont déjà bien établis de par les essais réalisés sur le PRITHERM en traitement individuel et en mélange. De nombreuses études dans la littérature viennent également confirmer ces résultats (NAQVI et al., 2018). Depuis plusieurs années, l'attention a été portée à la valorisation des fibres recyclées, avec là aussi plus ou moins de succès en fonction des stratégies adoptées. Cependant, même si le ré-emploi des fibres a été validé, très peu d'études se sont attardées sur les performances des fibres ayant subi un second recyclage. Ce point reste encore une grande inconnue dans le domaine des CFRPs avant de tendre vers le modèle idéal d'une économie circulaire.

L'utilisation de fibres de carbone recyclées et leur introduction dans une boucle fermée, outre les économies pouvant être réalisées, pourrait réduire considérablement l'impact environnemental de la filière des CFRPs. Un des objectifs de l'hybridation des renforts de rCF est également de proposer un composite plus écoresponsable vis-à-vis d'un composite 100 % rCF, de par le caractère renouvelable des fibres de jute.

En guise de perspective aux travaux de recyclage effectués lors de cette thèse et des voies de valorisation alternatives des rCFs étudiés, un essai de second recyclage ainsi que l'Analyse de Cycle de Vie (ACV) d'un composite hybride sont envisagés. Comme discuté en Chapitre 2.5.2, ces deux études sont réalisées sur un composite rCF-jute à matrice Polyéthylène Haute Densité (PEHD) formulé en collaboration avec l'UFSCar Sorocaba (Annexe D). Pour rappel, la formulation de ce composite et sa caractérisation mécanique, non discutées dans cette thèse, ont servi à déterminer le choix de l'architecture de la préforme fibreuse employée dans les travaux présentés précédemment.

#### 6.3.1 Recyclage de composites dit 2<sup>nde</sup> génération

Le nombre de recyclages que peut subir une fibre de carbone reste à ce jour encore très flou. En effet, si l'on considère que les fibres de carbone sont stables jusqu'à 600°C en pyrolyse et vapo-thermolyse, entraînant comme hypothèse sous-jacente une conservation des propriétés mécaniques, alors théoriquement la recyclabilité de la fibre dans ces conditions

opératoires pourrait être infinie. Toutefois, dans la pratique, plusieurs points semblent contredire cette hypothèse. Premièrement, de par l'absence d'ensimage, la dégradation des fibres peut intervenir lors de sa manipulation et pendant le procédé de mise en œuvre. Des défauts de surface semblent également être créés lors du traitement thermique, se traduisant par une légère baisse des propriétés mécaniques. Et enfin, la limitation dans le ré-emploi des fibres de carbone repose majoritairement sur la longueur de celle-ci.

Dans le but d'apporter une réponse à ces questionnements, le traitement thermique d'un composite 2<sup>nde</sup> génération à fibres de carbone recyclées a été effectué. Les propriétés mécaniques étant un des points clés de la valorisation, les fibres récupérées après le deuxième recyclage ont été soumises au test de traction sur monofilament. L'évolution de la densité des fibres à également été mesurée.

### Conditions de traitement et rendement

L'étude concernant le second recyclage est effectuée sur un composite hybride rCF-jute à matrice PEHD réalisé par thermocompression. Les taux des constituants de ce composite sont de 80 wt.% de matrice, 16 wt.% de fibres de jute et 4 wt.% de rCFs. Les fibres utilisées pour la réalisation du composite 2<sup>nde</sup> génération ont été recyclées par OLIVEIRA NUNES, A. dans le plan d'expérience sur les composites à matrice PA6. Elles proviennent d'un essai en vapo-thermolyse avec un palier à 500 °C pendant une heure pour un débit de vapeur d'eau de 100 g h<sup>-1</sup>.

Pour le second recyclage, la quantité de composite à traiter étant plus faible, le débit de vapeur d'eau a été diminué à 50 g h<sup>-1</sup> afin de garder un ratio masse eau/masse composite similaire à l'essai réalisé par OLIVEIRA NUNES, A. L'optimisation des conditions opératoires n'étant pas le cœur de cette étude, une température élevée de 650 °C a été initialement choisie afin de dégrader tous les constituants du composite autre que la fibre de carbone (PEHD, additifs, fibre de jute). A noter que le composite 2<sup>nde</sup> génération a été découpé en morceaux afin de permettre son introduction dans le creuset. Le détail des conditions opératoires des deux recyclages et leurs taux de dégradation de matrice associés sont présentés en Tableau 6.9.

Les taux de matrice dégradée sont similaires avec 96 % pour le premier traitement de recyclage et 95 % après le second. Quelques traces de matrice ou bien de résidus carbonés issus de la dégradation des fibres de jute peuvent être encore présentes à la surface de la fibre. Dans les deux cas, avec des matrices type thermoplastique standard, la faisabilité du second recyclage est validée. L'évolution de la densité et des propriétés mécaniques des fibres en fonction du nombre de recyclage doit maintenant être évaluée.

**Table 6.9** – Détail des conditions opératoires du premier et second recyclage et leurs taux de dégradation de matrice à la fin de l'essai. Débit d'azote fixé à 5 L min<sup>-1</sup> (\*) dégradation des fibres de jute déduites

Echantillon	Température de palier (°C)	Temps de palier (min)	Débit eau (g h <sup>-1</sup> )	Taux $y_m$ (%)
r1-CF/PA6	500	60	100	96
r2-rCF/PE	650	60	50	95

### Évolution de la densité et des propriétés mécaniques des fibres en fonction du nombre de recyclages

Les propriétés des fibres de référence (T700 vierge) et des fibres issues du premier recyclage (r1-T700) et du deuxième recyclage (r2-T700) sont présentées en Tableau 6.9. La densité de

la fibre r2-T700 est plus élevée, cela peut être dû à des résidus de matrice ou bien au char généré par la dégradation des fibres de jute présent sur la surface des rCFs. A noter que les travaux réalisés par LONGANA et al. ont mis en évidence une accumulation de résidus de matrice au fur et à mesure des recyclages si les conditions de traitement n'étaient pas optimisées ( $y_m < 100\%$ ) (LONGANA et al., 2016). Les propriétés mécaniques diminuent avec le nombre de recyclages passant de 4280 MPa et un indice CRM de 86 % lors du premier recyclage à 3627 MPa et un indice CRM de 74 % après le deuxième recyclage. Comme évoqué précédemment, cette perte de résistance mécanique est liée à la suppression de l'ensimage favorisant l'endommagement de la fibre. Les défauts de surface, générés par le procédé et les résidus de matrice sont également en plus grande quantité après le second recyclage, ce qui crée plus de zones de concentration de contraintes. En conclusion, sans compter l'impact de la réduction de la taille des fibres (HAGNELL et al., 2019) la recyclabilité des fibres de carbone a une limite liée aux conditions de traitement appliquées et sa mise en forme. Cette limite pourrait être retardée avec l'optimisation du procédé de recyclage et le ré-ensimage des fibres.

**Table 6.10** – Densité et propriétés mécaniques des fibres issues du premier et second recyclage (\*) résultats issus de la thèse de OLIVEIRA NUNES, A.

Echantillon	Densité	Contrainte à la rupture (MPa)	Ecart type (MPa)	Indice CRM (%)
T700 vierge	1,79	4900	-	-
r1-T700	-	4280*	500*	86*
r2-T700	1,85	3627	674	74

### 6.3.2 Impact environnemental d'un composite hybride rCF-jute

Pour confirmer l'intérêt écologique des voies de valorisation de rCFs proposées, il est d'usage d'employer un outil concret et spécialisé dans l'évaluation des impacts environnementaux. C'est pourquoi il a été décidé de réaliser une Analyse de Cycle de Vie (ACV) sur un exemple de composite hybride rCF-jute. Une première approche simplifiée réalisée par YE, S.Y. a déjà prouvé qu'un système incluant la valorisation des composites, par le recyclage des fibres, est plus respectueux de l'environnement en comparaison d'un système où le composite est enfoui. OLIVEIRA NUNES, A. par la suite a affiné cette étude en comparant les impacts d'un composite à fibres vierges et d'un composite à fibres recyclées. Le scénario sans recyclage et valorisation des fibres engendre entre 25 % et 30 % plus d'impact. En continuité de ces études et dans la lignée des travaux précédents, l'objectif est d'évaluer l'impact environnemental d'un composite hybride à fibres de carbone recyclées en vapo-thermolyse en le comparant à un composite à renfort 100 % biosourcé et un composite à renfort 100 % rCF.

#### Méthodologie de l'ACV

L'Analyse de cycle de vie est assimilée à la représentation et l'analyse quantifiées des entrées et sorties de matières et d'énergie aux frontières représentatives du cycle de vie d'un produit (GRISEL et al., 2004). De ce fait, il est important d'intégrer l'ensemble des étapes de vie d'un produit comme : l'extraction de matières premières, la fabrication du produit, la distribution, l'utilisation et la fin de vie.

Les flux (entrant/sortant) recensés dans les écobilans, et par conséquent les impacts, ne sont pas calculés par des quantités physiques de produit mais sur la base d'un service rendu équivalent qu'on appelle **unité fonctionnelle**. Les ACV sont cadrées par les normes ISO 14040 et ISO 14044 et sont méthodologiquement divisées en 4 étapes, listées ci-dessous :

- 
- La définition des objectifs et champ de l'étude ;
  - L'inventaire ;
  - L'évaluation des impacts ;
  - L'interprétation.

La démarche est itérative, on peut à chaque étape devoir revenir à une étape antérieure. Pour notre étude, les flux ont été modélisés avec le logiciel SimaPro et la base de données Ecoinvent V3. L'évaluation des impacts a été réalisée avec la méthode ILCD 2011 Midpoint.

### Objectif et champ de l'étude

L'objectif défini de l'étude est l'évaluation comparative des étapes du cycle de vie d'un composite 100 % jute, hybride rCF-jute et 100 % rCF, afin d'identifier les transferts de pollution et les scénarios les moins impactants pour l'environnement.

Bien souvent, lors d'ACV comparatives, les systèmes de produits étudiés sont différents. Pour réaliser une étude cohérente, il faut alors que tous les scénarios respectent la même unité fonctionnelle à partir de laquelle l'inventaire et les impacts sont normalisés. L'un des intérêts de l'hybridation des renforts rCF-jute est la formulation de composites ayant des propriétés équilibrées, pour un prix réduit, dans le but de concurrencer les composites à fibre de verre qui représentent aujourd'hui 95 % du marché. De ce fait, le domaine d'application du composite hybride formulé est des applications non structurelles, typiquement dans le secteur automobile. Notre ACV ne se faisant pas sur un produit avec une application déjà définie mais sur un matériau, l'unité fonctionnelle choisie est la suivante :

- « Résister à une contrainte en traction de 100 MPa, en employant des fibres de carbone issues du recyclage d'un premier CFRP, pendant 30 ans ».

La valeur de la contrainte choisie se trouve dans la gamme basse des fibres de verre (SATHISHKUMAR et al., 2014) ce qui correspond à l'application visée.

L'objectif et l'unité fonctionnelle étant déterminés, il est nécessaire de définir le champ de l'étude comprenant : les frontières et les limites du système étudié, les hypothèses associées, la couverture temporelle (durée de vie), la couverture géographique ainsi que les entrants et les sortants considérés.

Pour notre ACV les matériaux considérés sont :

- Les fibres de carbone recyclées issues de la vapo-thermolyse de chutes de fabrication d'un composite PA6 unidirectionnel (référéncé comme CarboStamp) ;
- Les fibres de jute, tissus d'un grammage de  $230 \text{ g m}^{-2}$  ;
- Le PEHD, polymère thermoplastique ;
- Le Polybond 3029, polymère PEHD modifié à l'anhydride maléique (MAPP).

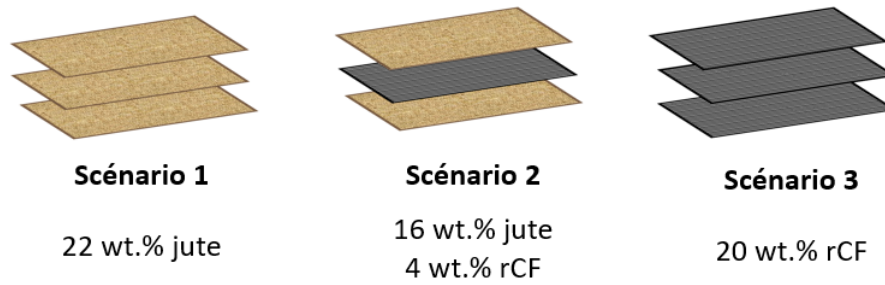
Avant la formulation des composites, tous les matériaux sont placés à l'étuve à 100 °C pour une durée de 3 h afin d'éliminer l'humidité résiduelle. La mise en œuvre se fait par thermocompression, dans un moule de dimensions  $L = 25 \text{ cm}$  ;  $l = 13 \text{ cm}$ ,  $e = 3 \text{ mm}$ .

Les flux de référence sont les suivants, avec des durées de vies estimées d'après la littérature :

- Un composite type CFRP d'une durée de vie de 20 ans ;
- Une plaque d'un composite (renfort défini selon le scénario) d'une durée de vie de 10 ans.

Les différents scénarios choisis sont illustrés en Figure 6.17. Les masses introduites de chaque constituant sont pris en compte ainsi que le pourcentage de perte (excès de matrice). Le scénario 2, le composite hybride, est le plus intéressant : il sera le seul à être détaillé. Les scénarios 1 et 3 sont essentiels dans la détermination de l'influence de chaque type de fibre sur les aspects écologiques et économiques.

Les travaux de cette thèse s'intéressent à la problématique actuelle de la fin de vie des matériaux composites, en se focalisant sur le recyclage des fibres de carbone des CFRPs. Cela se retranscrit donc dans l'ACV, centrée sur cette étape de recyclage. Celle-ci se présente comme la liaison entre les deux composites, l'étape de recyclage des fibres du premier



**Figure 6.17** – Scénarios d’ACV envisagés en fonction du taux de renfort des composites formulés

composite apporte une matière première au second. Afin d’éviter une allocation difficile sur cette étape et comme il est possible de le voir sur l’unité fonctionnelle, les cycles de vie des deux matériaux seront pris en compte. L’analyse se fera « du berceau à la tombe » (from cradle to grave) pour chacun d’entre eux, ce qui signifie que l’on prendra en considération l’ensemble des étapes des cycles de vie pour l’évaluation.

La schématisation des cycles de vie des différents scénarios peut être découpée en plusieurs parties :

- Fabrication du « Carbostamp UD Tape » et recyclage des fibres de carbone ;
- Fabrication de la préforme de jute et modification de la matrice ;
- Fabrication du composite hybride.

Le cadrage détaillé du composite hybride est présenté en Figure 6.18. Pour les limites du système et les hypothèses, se référer à l’Annexe H.1. A noter que l’on considère que la formulation est effectuée sur le lieu de recyclage des fibres et que les fibres de jute sont importées du Brésil, classé 9<sup>ième</sup> producteur de jute au monde avec 1172 tonnes en 2017 (*Top Jute Producing Countries in the World 2017*).

### Inventaire

Les inventaires complets des ACV des composites selon le scénario sont présentés en Annexe H.3. Les techniques de collecte ont été les suivantes :

- Poids des matières premières : toutes les matières premières et produits ont été pesés à chaque étape ;
- Consommations : les consommations des machines sont déduites de la puissance maximale de chaque machine, ainsi que du temps d’utilisation mesuré.

Les scénarios 2 et 3, contenant des rCFs, possèdent 2 flux de référence, le composite CFRP (Carbostamp) et le composite 2<sup>nde</sup> génération. Afin d’éviter une allocation au niveau de la fin de vie du Carbostamp, c’est-à-dire une répartition des impacts entre ces deux flux de référence, deux cycles de vie « indépendants » ont été considérés. Le premier étant celui du composite à fibres neuves, et le second, réalisé en suivant, de la reformulation d’un nouveau composite avec les fibres de carbone recyclées. La fabrication de chacune des matières premières est prise en compte. La qualité de l’ensemble de ces données est évaluée à l’aide d’une matrice Weidema. Celle-ci est disponible en Annexe H.4.

### Évaluation des impacts et interprétation

Cette étape consiste à traduire les flux de matière et énergie inventoriés précédemment en termes d’impacts potentiels sur l’environnement. L’analyse se faisant sur un matériau complexe et spécifique, le choix des indicateurs, ainsi que celui de la méthode de calcul qui en découle, s’avèrent difficile. Une annexe a donc été créée pour détailler les différents indicateurs choisis (Annexe H.5).

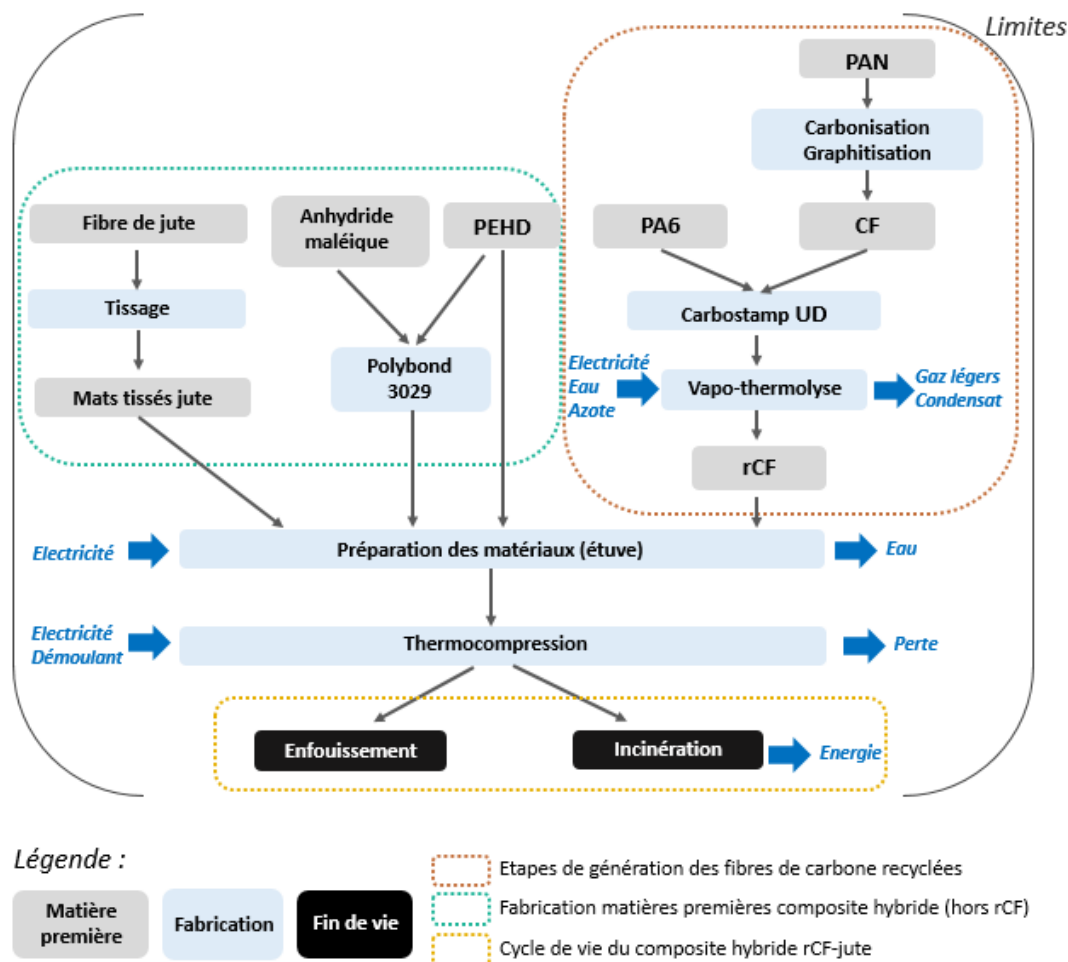


Figure 6.18 – Diagramme des flux du composite hybride (scénario 2)

La répartition des impacts du composite hybride rCF-jute (scénario 2) est présentée en Figure 6.19. On remarque facilement que les points les plus impactants sont l'électricité consommée (l'étuve et la machine de thermocompression) et le système nommé rCF. A noter que la consommation électrique de la mise en œuvre est la même pour tous les scénarios. Le système nommé rCF a un fort impact puisqu'il comprend à la fois le cycle de vie du composite Carbostamp et également le procédé de vapo-thermolyse (incluant les constituants du pilote). Par conséquent, il est judicieux de s'intéresser au graphique détaillé de l'élément rCF, présenté en Figure 6.20.

Les consommations électriques des 3 éléments de la machine de vapo-thermolyse (four, générateur de vapeur et refroidisseur) ont été regroupées et sont représentées en jaune. On remarque naturellement que ce sont ces consommations qui impactent le plus l'élément rCF. Ceci peut s'expliquer principalement par la quantité de rCF considérée (57 g) soit 3 fois moins que la capacité maximale du réacteur, l'amortissement de l'énergie consommée n'est donc pas optimisé. De plus, l'étude est réalisée sur équipement pilote de recherche et donc non conçu pour une utilisation industrielle à grande capacité de traitement. Il est aussi important de remarquer les impacts du Carbostamp, non négligeables dans la mesure où l'ensemble de son cycle de vie est pris en compte.



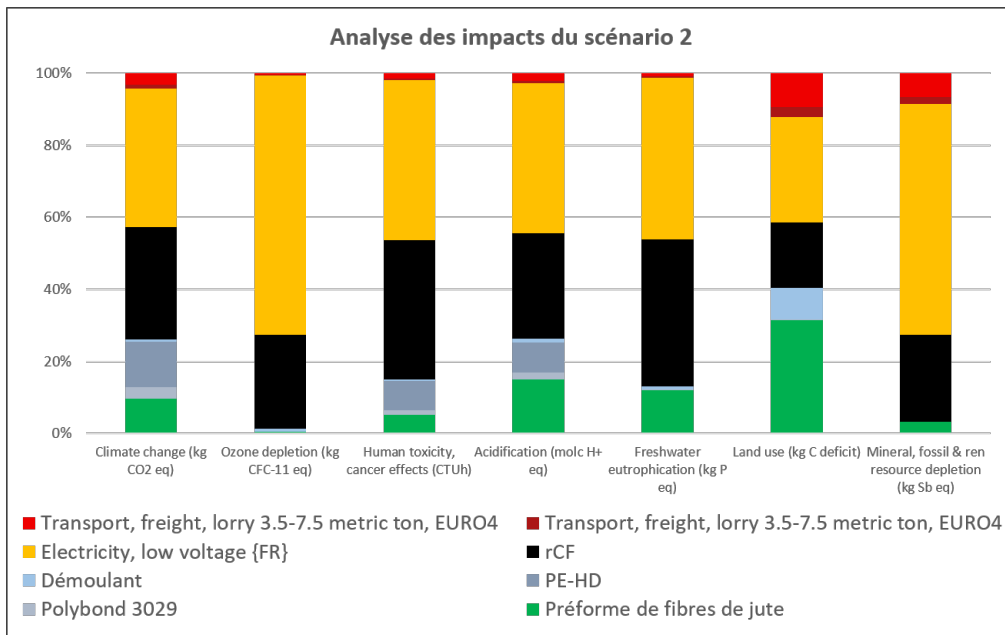


Figure 6.19 – Graphique récapitulatif des impacts du scénario 2

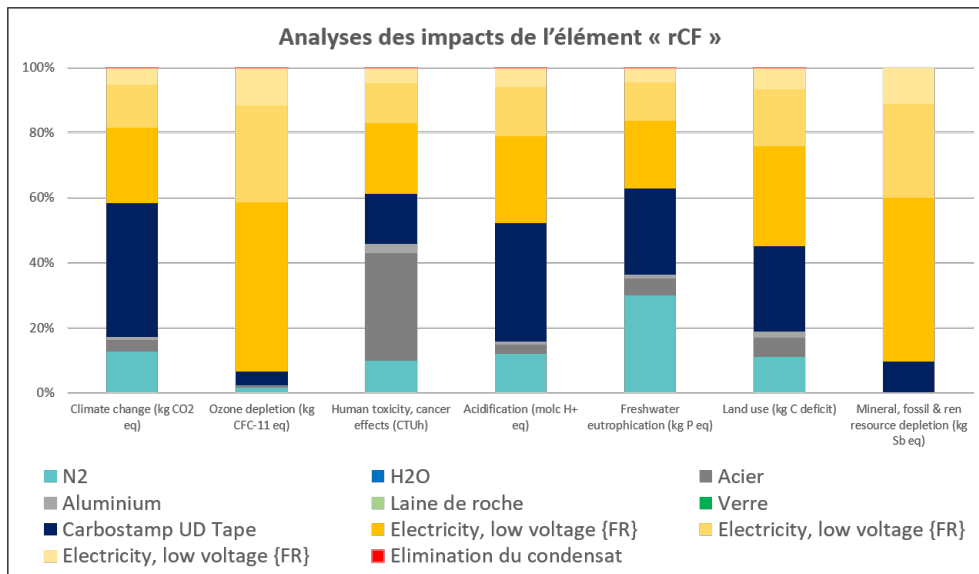


Figure 6.20 – Graphique récapitulatif des impacts de la rCF dans le scénario 2

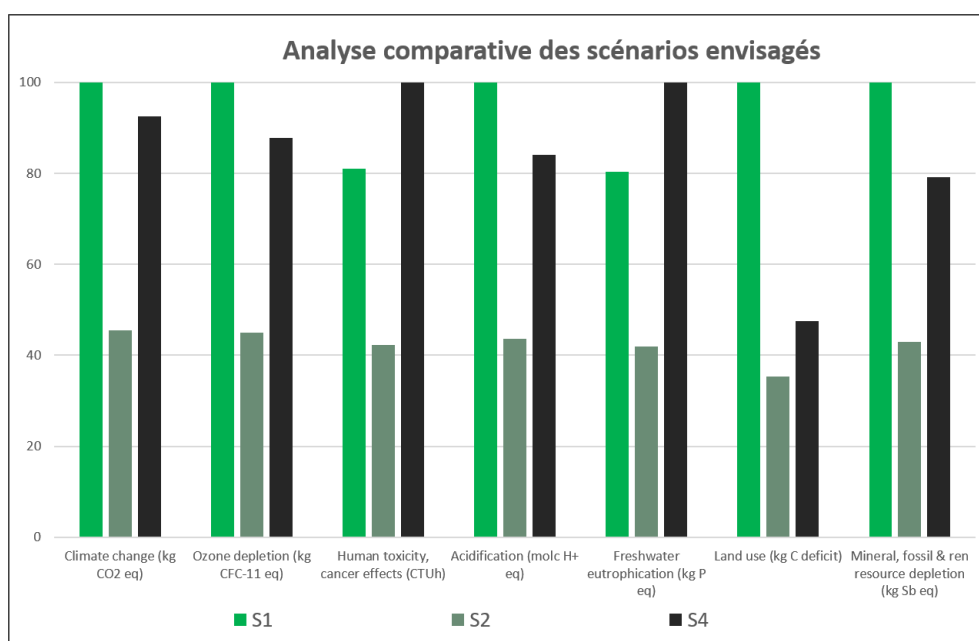
L'analyse du composite hybride ayant été réalisé, il convient maintenant d'évaluer l'influence de chaque renfort sur les impacts environnementaux. Pour cela, la démarche précédente a été appliquée aux composites 100 % jute (scénario 1) et 100 % rCF (scénario 3). Afin de pouvoir comparer ces composites entre eux, il est nécessaire au préalable d'ajuster l'unité fonctionnelle. En effet, les 3 scénarios disposent de durées de vie différentes :

- Composite Carbostamp : 20 ans ;
- Composite employant des rCF : 10 ans ;
- Composite employant des fibres de jute : 10 ans.

Dans cette modélisation, l'emploi de rCF prend nécessairement en compte le cycle de vie du Carbstamp, d'où l'obligation de considérer que le composite hybride et le composite 100 % rCF ont une durée de vie de 30 ans, comme énoncé dans l'unité fonctionnelle. De ce fait, pour pouvoir comparer les impacts de chaque scénario (pour une même couverture temporelle), des « multiplicateurs » ont été inclus dans l'ACV :

- Scénario 1 - Durée de vie de 10 ans : multiplicateur x3 ;
- Scénario 2 - Durée de vie de 30 ans : multiplicateur x1 ;
- Scénario 3 - Durée de vie de 30 ans : multiplicateur x1.

Ces résultats sont regroupés en Figure 6.21. Pour chaque indicateur, une valeur de 100 % est affectée au scénario le plus impactant et les valeurs des autres scénarios sont exprimés en proportion de celui-ci.



**Figure 6.21** – Comparaison des composites 100 % jute (Scénario1), hybride (Scénario 2) et 100 % rCF (Scénario 3). Valeur exprimée en proportion du scénario le plus impactant pour chaque indicateur.

Les résultats de cette analyse, montrent que le scénario 1 (100 % fibre de jute) est le plus impactant sur de nombreux indicateurs malgré le caractère bio-sourcé du renfort. Cela s'explique par le fait que les impacts de ce composite ont été pris en compte 3 fois afin de s'accorder à l'unité fonctionnelle du composite hybride. Si l'on s'attarde sur les données brutes de chaque scénario (Tableau 6.11), sans harmonisation de la couverture temporelle, le scénario 1 est bien le plus écoresponsable. De façon générale, comme l'atteste la littérature, les composites à fibres naturelles génèrent moins d'impacts environnementaux que les composites à fibres synthétiques (verre ou carbone) (JOSHI et al., 2004),(CICALA et al., s. d.).

Au regard des scénarios 2 et 3, plus le taux de rCF est élevé dans le composite, plus le composite est impactant. Cela est en accord avec les conclusions de l'analyse détaillée du scénario 2 où l'élément « rCF » était le plus discriminant. D'après la Figure 6.21, les impacts de chaque indicateur sont réduits de moitié sur le composite hybride à l'exception de l'indicateur de l'utilisation des sols. Ce dernier est principalement lié à la culture du jute.

En conclusion, pour l'unité fonctionnelle définie, les renforts de rCFs ont un fort impact sur le composite hybride. Néanmoins, en comparaison à un composite 100 % rCF les impacts de tous les indicateurs diminuent. L'amélioration des performances écologiques par le remplacement d'une partie du renfort carbone par de la jute a été réussi.

**Table 6.11** – ACV de chaque scénario, sans harmonisation par rapport à l'unité fonctionnelle

Indicateur	Scénario 1	Scénario 2	Scénario 3
Potentiel de réchauffement climatique (kg CO2 eq)	0,71	0,98	2,01
Appauvrissement couche d'ozone (kg CFC-11 eq)	3,24E-07	4,37E-07	8,55E-07
Toxicité humaine (CTUh)	4,93E-08	7,78E-08	1,82E-07
Acidification terrestre et eau douce (mol H+ eq)	4,61E-03	6,04E-03	1,17E-02
Eutrophisation de l'eau douce (kg P eq)	2,00E-04	3,13E-04	7,49E-04
Utilisation des sols (kg C deficit)	0,91	0,96	1,31
Ressources non renouvelables (kg Sb eq)	2,41E-05	3,12E-05	5,79E-05

## Conclusion

Les travaux de ce chapitre ont été consacrés aux solutions alternatives de valorisation des fibres de carbone et à la réponse aux questions techniques et environnementales découlant de cette étape de reformulation.

Au vu du contexte écologique actuel, la solution proposée pour le ré-emploi des rCFs a été de les coupler à des fibres ou nanorenforts naturels. La première orientation choisie a été l'utilisation de microfibrilles de cellulose comme agent de surface des fibres recyclées, avec pour finalité le remplacement de l'ensimage perdu lors du traitement de recyclage. Les analyses IRTF et microscopiques ont mis en évidence la présence du dépôt. Une attention particulière doit toutefois être portée sur l'homogénéité du revêtement réalisé, dépendante des concentrations de MFC introduites et de la manipulation des fibres. Ce traitement des fibres, en conséquence directe des propriétés des MFCs, entraînent de nombreuses modifications physico-chimiques comme une réduction de la résistance en température et une augmentation de l'affinité à l'eau. Pour ces raisons, les fibres de carbone traitées sont limitées dans leur valorisation par la température de mise en œuvre du nouveau composite. Cependant, en raison des nouveaux groupements chimiques de surface, leur comptabilité avec les fibres naturelles et matrices bio-sourcées est améliorée. Les tests mécaniques ont révélé que la résistance à la rupture des fibres augmente avec la concentration de MFCs, ce qui permet de compenser l'impact du traitement de recyclage. Au-delà de 6 wt.%, les MFCs s'arrangent sous forme de film reliant les monofilaments entre eux. Pour une utilisation en guise d'ensimage, il est préférable de rester à des concentrations entre 1,3 % et 2 % par rapport au poids de la fibre. Enfin, les analyses morphologiques et mécaniques ont montré que les MFCs traitées au TEMPO sont plus intéressantes pour cette application.

La deuxième voie de valorisation des rCFs, leur couplage à un renfort de jute pour former un composite hybride, a montré tout son intérêt. Une augmentation considérable des propriétés mécaniques en traction et flexion par le remplacement de la moitié des fibres de jute par des rCFs a été mesurée. L'association des rCF au tissu de jute reste encore à améliorer puisqu'elle génère des concentrations de contraintes au niveau des jonctions des morceaux de tissus de fibres de carbone. Cela prouve également que la taille des fibres recyclées est un point clé dans leur valorisation. La formulation d'un composite hybride carbone vierge et jute serait à envisager pour compléter l'analyse et l'impact du recyclage.

Enfin il a été possible de répondre à plusieurs questions techniques et environnementales. Premièrement, la recyclabilité des fibres de carbone a une limite. Comme évoqué précédemment, la taille des fibres est limitante dans son ré-emploi. Au fur et à mesure de leur réutilisation et du dimensionnement des composites à recycler, cette taille est vouée à diminuer. La surface

---

des fibres risque d'être de plus en plus endommagée par le procédé, que ce soit à cause de résidus de matrice lors de chaque recyclage ou par les défauts de surface générés. Enfin, en l'absence d'ensimage, la dégradation de la fibre est inévitable. Pour toutes ces raisons, les propriétés mécaniques seront amené à diminuer au fur et à mesure des recyclages jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'intérêt à valoriser les fibres de carbone comme renforts.

Une étude d'ACV a aussi été réalisée afin de déterminer l'impact environnemental d'un composite hybride vis-à-vis des composites à un seul type de renfort (jute ou rCF). L'élément « rCF » du composite hybride et 100 % rCF a une part non négligeable sur les impacts totaux de ces matériaux, ceci étant lié principalement aux consommations du procédé de vapo-thermolyse et à la capacité de traitement du pilote de recherche. Toutefois, l'analyse comparative de ces deux scénarios a montré que le composite hybride est celui ayant les meilleures performances écologiques. Le choix de l'hybridation des renforts est bien validé comme correspondant à la meilleure solution d'un point de vue mécanique et écologique.

## Conclusion générale et perspectives

L'économie circulaire peut se définir comme un système économique, qui, à tous les stades du cycle de vie d'un produit, vise à augmenter l'efficacité de l'utilisation des ressources et à diminuer l'impact sur l'environnement (ADEME, 2014). Son application à la filière des composites renforcés à fibre de carbone (CFRP) a fait l'objet, au cours des dernières années, de nombreuses études académiques et industrielles à la fois sur l'étape de recyclage et sur la valorisation des fibres de carbone récupérées (rCF). Ces études ont principalement été poussées par des facteurs autant économiques qu'écologiques. Tout d'abord, la forte demande mondiale pour ces composites a généré au fil des années de plus en plus de déchets qui, encore récemment, n'avaient pas de solutions de recyclage dédiées. De plus, la fabrication de la fibre de carbone est une étape très énergivore. L'utilisation de rCFs peut supprimer cette étape de production amenant ainsi à une réduction des impacts environnementaux et du coût de revient de ces fibres. Enfin, encouragé par le contexte écologique actuel, de nouvelles législations sur la gestion des déchets ont vu le jour, limitant ainsi les voies de traitement sans valorisation de matière ou énergétique.

Parmi les solutions de gestion des CFRPs en fin de vie, la récupération des fibres en vue de leur réutilisation pour la fabrication de nouveaux composites est l'alternative la plus viable.

Pour répondre à ces enjeux, le laboratoire RAPSODEE de l'IMT Mines-Albi et l'industriel ARFC ont créé le laboratoire commun MARVAPOL développant ainsi le procédé de vapo-thermolyse grâce à la conception d'un Pilote de Recherche Instrumenté pour l'étude de la THERMolyse (PRITherm). Cependant, tout comme le recyclage des composites, un des défis majeurs de la filière CFRPs est la remise en forme et le ré-emploi de ces fibres de carbone récupérées en sortie du procédé afin de tendre vers un modèle d'économie circulaire. Le laboratoire MARVAPOL s'est donc également orienté vers l'étude de la valorisation des fibres de carbone recyclées.

C'est dans ce contexte de recherche et développement que s'inscrit cette thèse sur le traitement thermique de recyclage appliqué au composite PEEK et aux mélanges de composites à fibres de carbone ainsi que sur les solutions alternatives de valorisation des fibres recyclées. Les travaux ont été divisés en deux axes : le recyclage et la formulation. Le premier a été orienté sur des problématiques industrielles concrètes avec le traitement d'un mélange hétérogène de composites à fibre de carbone et d'un composite thermostable carbone/PEEK. Il s'agit d'affirmer ou non si la collecte des déchets CFRPs doit contenir une étape préalable de tri vis-à-vis de la nature de la matrice et si toutes ces dernières peuvent être recyclées à partir du procédé de vapo-thermolyse. L'axe de formulation a été développé en complément des études précédentes sur le ré-emploi des rCFs, avec toujours cette vision d'économie circulaire. En effet, d'après ce modèle, la conception d'un nouveau produit doit également être sujet à réflexion sur le choix des matières premières, les impacts engendrés et la recyclabilité : on parle alors d'éco-conception. En prenant en compte ces aspects, deux solutions alternatives de valorisation des rCFs ont été envisagées par l'hybridation avec un nano et un macro-renfort naturel. Les conclusions de tous ces travaux sont rapportées ci-dessous.

---

Concernant l'étude de recyclage, des analyses préliminaires au traitement pilote ont d'abord été menées. Elles ont permis en premier lieu d'identifier chimiquement, par l'analyse IRTF, la nature de la matrice de tous les composites. Cette étape en contexte industriel peut se révéler essentielle dans le cas de gisements de déchets inconnus et d'origines variées. Elle peut également aboutir à des procédures de collecte et de tri permettant une classification du composite selon le comportement thermique de la matrice. La connaissance des proportions des constituants est également un point clé pour le recyclage en permettant d'anticiper les meilleures conditions opératoires et ainsi optimiser son rendement. Il est important de rappeler que plus le taux de matrice est faible, plus facile sera l'extraction des fibres.

Enfin, les analyses thermogravimétriques (ATG) à l'échelle laboratoire de chaque composite utilisé ont été réalisées sous différentes atmosphères pour caractériser le comportement thermique de tous les échantillons en fonction de leur type de matrice et plus particulièrement la matrice thermostable PEEK.

Les ATG réalisées en conditions de vapo-thermolyse sur les composites constituants notre mélange hétérogène ont révélé deux comportements thermiques distincts : les composites à matrice thermodurcissable (TD) et thermoplastiques (TP) présentent une plage de décomposition entre 250 °C à 500 °C contre 430 °C à 700 °C pour les composites à matrice thermostable (TS). Les pertes de masse en fin d'analyse de ces derniers se sont révélées insuffisantes représentant 57 % à 59 % de la totalité de la matrice qui s'est dégradée. Pour les composites TS, l'extraction de la fibre de carbone semble donc impossible.

La faisabilité du traitement thermique à l'échelle pilote de ce mélange hétérogène a donc été testé. Le recyclage a été réalisé sous un flux d'azote à différentes conditions opératoires ayant pour but de tester l'impact de la méthode d'introduction de l'échantillon et leur disposition au sein du creuset ainsi que l'impact de la présence de vapeur d'eau. Comme attendu au travers des analyses thermogravimétriques et quelles que soient les conditions opératoires, la dégradation des matrices TS n'est pas suffisante pour permettre la récupération de la fibre. Pour les composites TD et TP, il s'est avéré que la température était le facteur le plus impactant avec pour conséquence peu de variation dans la dégradation des matrices dues aux autres conditions opératoires. Seules les fibres extraites de ces composites ont pu être caractérisées. Une partie de ces fibres présente encore des résidus de matrice alors que pour d'autres une dégradation de la fibre est visible mais associée à une faible perte de propriétés mécaniques. Ces essais en mélange hétérogène ne sont donc concluants que pour les composites à matrice TD et TP. Concernant le procédé en lui-même, le traitement simultané de tous les composites a fortement compliqué la gestion de la température interne du fait des natures thermiques des réactions de dégradation. Des hétérogénéités dans la dégradation de la matrice ont également été relevées en fonction de la répartition des échantillons au sein du creuset et de leur méthode d'introduction. Les chars créés par la décomposition des matrices TS ont également engendré de nombreux dépôts sur la surface des fibres extraites des composites TD et TP. Ces hétérogénéités ont une conséquence directe sur les propriétés mécaniques mesurées et leurs paramètres statistiques. Pour conclure sur cette première problématique des mélanges, la séparation des composites par un tri préalable en fonction de la nature de la matrice est inévitable pour permettre un recyclage efficace et exploitable industriellement.

Le recyclage sous atmosphère inerte des composites TS étudiés en mélange n'ayant pas été satisfaisant, une optimisation du traitement appliqué au composite PEEK, choisi en tant que « modèle » de composites TS, a été entreprise. Procédant avec la même démarche que pour l'étude des mélanges, des analyses thermogravimétriques à l'échelle laboratoire ont d'abord été réalisées. L'étude cinétique de la pyrolyse vs vapo-thermolyse n'indique aucune différence quant à l'énergie d'activation de la dégradation du PEEK. Une campagne d'essais en mode dynamique a été menée sous azote sec et humide et sous air sec et humide. Un taux satisfaisant de dégradation du PEEK n'a pu être atteint que sous atmosphère oxydante. Toutefois, à ces conditions, les fibres de carbone se décomposent à mesure que leur surface est

découverte par la disparition de la matrice. De ce fait, des analyses en mode isotherme ont été réalisées afin de cibler les paramètres opératoires pilote. Ces résultats à l'échelle laboratoire ont montré que le recyclage des composites PEEK est possible sous air mais une optimisation du couple température-durée de palier est à prévoir pour limiter l'endommagement des fibres.

Pour estimer l'impact du recyclage à l'échelle pilote, deux campagnes d'essais ont été entreprises. La première, à des conditions opératoires définies grâce aux ATG en mode dynamique et isotherme, est effectuée à 550 °C pendant 45 min en variant la nature du média gazeux. La deuxième est consacrée à l'influence de la vapeur d'eau à des débits élevés, à la fois sous air et sous azote. Comme précédemment, la dégradation de la matrice permettant l'extraction des fibres n'est possible que sous air. Les fibres de carbone récupérées à ces conditions présentent d'importants changements dans leurs propriétés physico-chimiques : réduction de diamètre, oxydation de surface, génération de pores, augmentation de densité et perte des propriétés mécaniques. La présence de vapeur d'eau en condition oxydante semble apporter, par la formation probable d'un « film » en surface des fibres, une protection vis-à-vis de l'agressivité de la réaction d'oxydation. Néanmoins, à des débits élevés, elle augmente les impacts de manière négative sur la fibre de carbone. L'optimisation de ce paramètre opératoire est à prendre en compte.

Des solutions de post-traitement sous air ont également été envisagées pour améliorer l'efficacité du recyclage et la qualité des fibres récupérées. Cette étape pourrait intervenir à la suite d'un premier traitement sous azote, soit directement in situ en fin de palier soit ex-situ lors d'un nouveau cycle de recyclage, après refroidissement complet de l'échantillon. Là encore, une optimisation des paramètres opératoires est requise pour trouver le bon ratio température/temps de la phase oxydante. En conclusion, le recyclage du composite thermostable PEEK a engendré de nombreuses difficultés liées à la nature chimique de la matrice et à la faible stabilité des fibres de carbone en présence d'air. Comme pour l'essai de mélange, des hétérogénéités dans la dégradation de la matrice et dans les propriétés mécaniques des fibres ont été observées. L'efficacité du recyclage d'un composite dépend également de son épaisseur et de son taux de fibre.

En seconde partie, et suite aux conclusions précédentes, deux nouvelles voies alternatives de valorisation des rCFs ont été proposées qui, finalement, se sont toutes deux révélées prometteuses.

La première a consisté à réaliser un « revêtement » des rCF par des microfibrilles de cellulose (MFC) avec pour but de remplacer l'ensimage perdu lors du recyclage et de compenser la baisse des propriétés mécaniques. Deux types de MFC, vierges et oxydées, ont été testés à des concentrations allant de 1,3 % à 8 %. Les caractérisations chimiques et morphologiques ont pu mettre en évidence le succès du dépôt. L'analyse des propriétés mécaniques a montré une augmentation de la résistance en traction quel que soit le type et la concentration choisis. Les meilleurs résultats ont été trouvés pour des rCFs revêtues de MFC traités au TEMPO à des concentrations équivalentes à l'ensimage (entre 1,3 % et 2 %). La morphologie de ces dernières est d'ailleurs préférable car elle amène à une surface plus homogène de fibre.

La seconde voie de valorisation a reposé sur l'intégration de rCFs au sein d'un composite à renfort de jute afin de créer un composite hybride. Les propriétés attendues de ce dernier étant un parfait équilibre en termes de poids, résistance mécanique, coût et impact écologique. Une augmentation considérable des propriétés mécaniques, par le remplacement de la moitié des fibres de jute par des rCFs, a été mesurée. Toutefois, un travail sur la remise en œuvre des fibres pourrait être fait pour limiter les zones de concentrations de contraintes. L'impact écologique d'un composite hybride, similaire à celui formulé, a été mesuré par analyse de cycle de vie. Bien que le procédé de recyclage par vapo-thermolyse ne soit pas sans impact, il avait déjà été prouvé par OLIVEIRA NUNES, A. qu'un scénario de composite formulé à base de rCFs était préférable à un scénario à base de fibres de carbone vierges. En accord avec ces résultats, le composite hybride présente des impacts deux fois plus faibles que son



---

homologue 100 % rCF. Par ces deux études, l'objectif de l'hybridation rCF/jute est bien validé d'un point de vue mécanique et écologique.

Enfin, en guise de conclusion à tous ces travaux, un second recyclage a été entrepris dans le but d'estimer la limite de recyclabilité des fibres de carbone. Au fur et à mesure de leur réutilisation et du dimensionnement des composites à recycler, imposé par le design du réacteur de recyclage utilisé, la longueur des fibres est vouée à diminuer, limitant leur ré-emploi. Le même constat peut être fait pour la morphologie de surface des fibres et par conséquent à leur performance mécanique. A chaque recyclage, le traitement est susceptible de générer des résidus de matrice ou des défauts de surface qui deviennent critiques en l'absence d'ensimage. L'étape d'ensimage est donc un paramètre essentiel à prendre en compte dans la valorisation des rCFs.

Pour résumer, ces travaux réalisés à différents niveaux du cycle de vie, ont mis en évidence les problématiques et la complexité du traitement des déchets composites et la valorisation de la fibre pour son ré-emploi dans un modèle d'économie circulaire plus durable. La majorité des contraintes associées viennent de la haute résistance thermique de certains de ces matériaux, de leur caractère hétérogène ainsi que dans leur grande variabilité. De ce fait, une optimisation des conditions opératoires serait nécessaire pour chaque matière à recycler, ce qui industriellement pourrait représenter un frein ou du moins un besoin important d'analyses pré-recyclage. Néanmoins, ces analyses, au fur et à mesure de leur réalisation, permettront d'établir une base de connaissances solides facilitant l'orientation du traitement en fonction du type de matrice à recycler. En application industrielle, les composites à base de fibres de carbone recyclées sont encore peu présents. Notre démarche doit autoriser un élargissement du domaine d'applications possibles des rCFs favorisant ainsi le développement de ces matériaux de manière plus éco-responsable.

Plusieurs perspectives d'études pourraient être envisagées à la suite de ces travaux de thèse :

- Optimiser le post-traitement du composite PEEK afin d'en extraire des fibres de carbone exemptes de résidus de matrice et conservant de bonnes propriétés mécaniques ;
- Évaluer le recyclage d'un mélange de composites à matrice thermostable en conditions oxydantes ;
- Améliorer la formulation du composite hybride notamment par l'optimisation des séquences d'empilement et le traitement de la fibre de jute pour une meilleure interface et répartitions des charges ;
- La formulation d'un composite rCFs, revêtus de MFCs traités au TEMPO, pour évaluer les performances en tant qu'agent d'ensimage à l'échelle macro. En fonction des résultats il serait envisageable d'étudier la formulation d'un composite hybride rCF/MFC/jute ;
- Effectuer un 3ème recyclage pour valider les propos sur la limite de recyclabilité et établir un modèle mathématique prédictif se basant sur la longueur initiale, les conditions de traitement, l'épaisseur du composite et la nature de la matrice ;
- Enfin, n'étant pas inclus dans le sujet de cette thèse, mais, l'étude des fractions gazeuses et liquides issues du traitement des composites thermostables est essentielle pour envisager une valorisation économiquement viable, d'autant plus justifiée par la haute valeur ajoutée de ces matrices.





# Annexes



# Annexe A

## Présentation du laboratoire commun MARVAPOL

La création du laboratoire commun MARVAPOL en 2015 entre l'IMT Albi (Centre RAP-SODEE et ICA) et ARC/AFRC (Alpha Recyclage Composites et Alpha Recyclage Franche Comté) est le fruit d'une longue collaboration de recherche sur la thématique du recyclage par le procédé de vapo-thermolyse des matériaux organiques avancés en fin de vie (pneumatique et composites à fibre de carbone).

Ce procédé, déjà développé à l'échelle industrielle aux pneumatiques (AFRC) et en développement pour les composites (ARC), est un traitement thermique entre 400°C et 800°C sous atmosphère inerte et vapeur d'eau. La vapo-thermolyse permet la gestion de ces gisements de déchets industriels, jusqu'ici récalcitrants au recyclage, et particulièrement les milliards de pneus usagés produits par l'industrie automobile. Le but de ce traitement est d'isoler les produits à haute valeur ajoutée (noir de carbone et fibres de carbone) pour les valoriser. L'efficacité de ce traitement représente un défi technologique et écologique majeur dans la mesure où les volumes de ces déchets en fin de vie ne cessent de croître.

L'objectif du laboratoire commun MARVAPOL est la création d'une plateforme d'expérimentation et de caractérisation dédiée au procédé de thermolyse (vapo-thermolyse, pyrolyse, gazéification) appliqués aux matériaux organiques avancés.

### Thématiques de recherche

- Thermolyse des déchets pneumatiques et composites à fibre de carbone :
  - Optimisation des procédés (plan d'expérimentation)
  - Etude du schéma réactionnel de la cinétique hétérogène
  - Relation structure-propriétés-processus
  - Valorisation des phases liquides et gazeuses
- Formulation de composites de 2<sup>de</sup> génération à partir des fibres de carbones recyclées
  - Etude de la variabilité des fibres recyclées
  - Plan de mélange
  - Semi-produit non tissés
- Analyse du cycle de vie

## Équipements du laboratoire commun

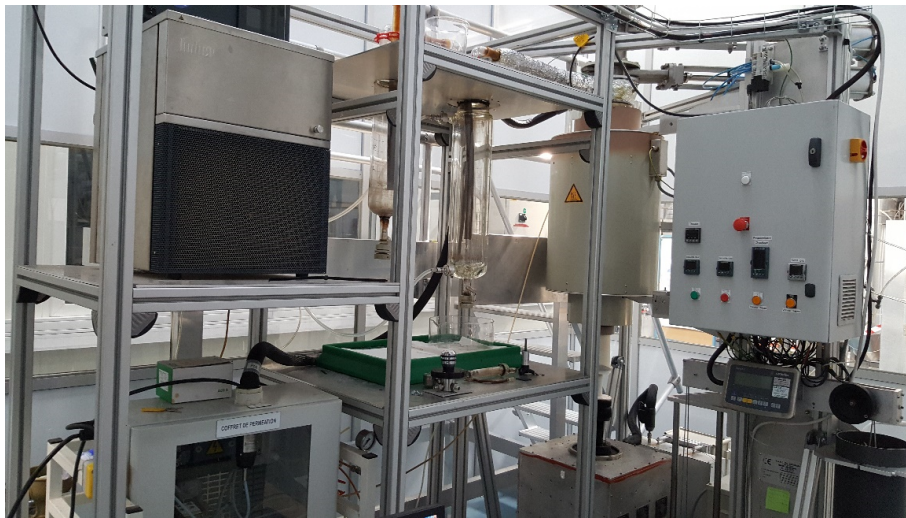


Figure A.1 – Pilote de Recherche Instrumenté de THERMolyse (PRITHERM)

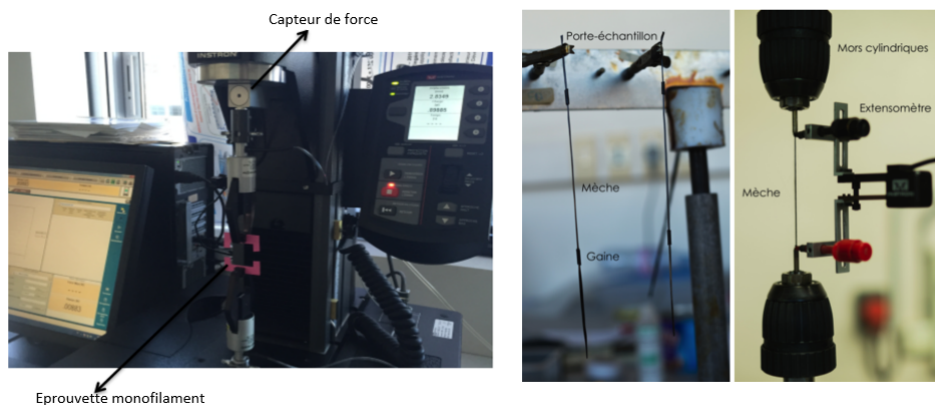


Figure A.2 – Machine de traction pour essais sur monofilaments et sur mèche

## Projets de recherche

Quatre principales conventions de financement ont structuré les projets de recherche sous forme de programme dans le cadre du LabCom MARVAPOL :

- **ReCHAPAGE** : Récupération de noir de Carbone par vapoTHERmolyse pour la vAlorisation des Pneus usAGEs ;
- **OrGRAFITHE** : valorisation de composites Organiques Recyclés, A FIBres de carbone par vapoTHERmolyse ;
- **CARCO** : fibres de CARbone Recyclées pour formulation de Composites thermoplas-tiques ;
- **ADEME** : convention de financement 0906C0059 : valorisation de déchets à matrice organique par un procédé de vapoThermolyse.



Ces programmes de recherche ont été réalisés sous la forme des travaux de thèse suivants :

- **Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse (Ye, S.Y., 2012)**
  - Etude multi-échelle du procédé de vapo-thermolyse appliqués aux composites à matrices thermodurcissables
  - Caractérisation des phases liquides et gazeuses
  - Analyse de cycle de vie
- **Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse (Boulanghien, M., 2014)**
  - Impact de la vapo-thermolyse sur les propriétés mécaniques des fibres de carbone
  - Elaboration de granulés thermoplastiques renforcés en fibres de carbone courtes pour l'injection
  - Elaboration de mats à orientation aléatoire pour la fabrication de thermoplastique renforcé emboutissable
- **Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé (Oliveira Nunes, A., 2015)**
  - Etude multi-échelle du procédé de vapo-thermolyse appliqués aux composites à matrices thermoplastiques
  - Plans d'expériences sur le composite à matrice PA6 et PPS
  - Caractérisation des phases liquides et gazeuses
  - Analyse de cycle de vie
- **Vapothermolyse des pneus usagés. Valorisation du noir de carbone récupéré, relation procédé-produit (Moulin, L., 2018)**
  - Evaluation des impacts de la vapo-thermolyse sur les propriétés du noir de carbone récupéré
  - Valorisation du noir de carbone récupéré comme charge de renfort
- **Composites à fibres de carbone recyclées : variabilité des sources et optimisation des performances mécaniques (Jlassi, S., 2019)**
  - Evaluation de l'intérêt du traitement par vapo-thermolyse des composites usagés sans tri préalable.
  - Validation des conditions de remise en forme des fibres recyclées en renfort textile et de remise en œuvre des composites 2.0.
  - Réalisation de mats non-tissés par cardage



# Annexe B

## Fiches techniques

Sont disponibles dans cette annexe, les fiches techniques suivantes :

- Fibres de carbone T700 et T300;
- Composites UD PA6 (Carbostamp®) et Sikadur 30 (Carbodur®);
- Film PA6 utilisé dans la formulation des composites hybrides (Capran® 518).

# TORAYCA® T700S DATA SHEET

Highest strength, standard modulus fiber available with excellent processing characteristics for filament winding and prepreg. This never twisted fiber is used in high tensile applications like pressure vessels, recreational, and industrial.

## FIBER PROPERTIES

		English	Metric	Test Method
Tensile Strength		711 ksi	4,900 MPa	TY-030B-01
Tensile Modulus		33.4 Msi	230 GPa	TY-030B-01
Strain		2.1 %	2.1 %	TY-030B-01
Density		0.065 lbs/in <sup>3</sup>	1.80 g/cm <sup>3</sup>	TY-030B-02
Filament Diameter		2.8E-04 in.	7 μm	
Yield	6K	3,724 ft/lbs	400 g/1000m	TY-030B-03
	12K	1,862 ft/lbs	800 g/1000m	TY-030B-03
	24K	903 ft/lbs	1,650 g/1000m	TY-030B-03
Sizing Type & Amount	50C		1.0 %	TY-030B-05
	60E		0.3 %	TY-030B-05
	FOE		0.7 %	TY-030B-05
		Twist	Never twisted	

## FUNCTIONAL PROPERTIES

CTE		-0.38 $\alpha \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Specific Heat		0.18 Cal/g $\cdot^{\circ}\text{C}$
Thermal Conductivity		0.0224 Cal/cm $\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}$
Electric Resistivity		$1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$
Chemical Composition: Carbon		93 %
Na + K		<50 ppm

## COMPOSITE PROPERTIES \*

Tensile Strength	370 ksi	2,550 MPa	ASTM D-3039
Tensile Modulus	20.0 Msi	135 GPa	ASTM D-3039
Tensile Strain	1.7 %	1.7 %	ASTM D-3039
Compressive Strength	215 ksi	1,470 MPa	ASTM D-695
Flexural Strength	245 ksi	1,670 MPa	ASTM D-790
Flexural Modulus	17.5 Msi	120 GPa	ASTM D-790
ILSS	13 ksi	9 kgf/mm <sup>2</sup>	ASTM D-2344
90° Tensile Strength	10.0 ksi	69 MPa	ASTM D-3039

\* Toray 250°F Epoxy Resin. Normalized to 60% fiber volume.

TORAY CARBON FIBERS AMERICA, INC.

# T700S

## COMPOSITE PROPERTIES \*\*

Tensile Strength	355 ksi	2,450 MPa	ASTM D-3039
Tensile Modulus	18.0 Msi	125 GPa	ASTM D-3039
Tensile Strain	1.7 %	1.7 %	ASTM D-3039
Compressive Strength	230 ksi	1,570 MPa	ASTM D-695
Compressive Modulus	--- Msi	--- GPa	ASTM D-695
In-Plane Shear Strength	14 ksi	98 MPa	ASTM D-3518
ILSS	15.5 ksi	11 kgf/mm <sup>2</sup>	ASTM D-2344
90° Tensile Strength	10.0 ksi	70 MPa	ASTM D-3039

\*\* Toray Semi-Toughened 350°F Epoxy Resin. Normalized to 60% fiber volume.

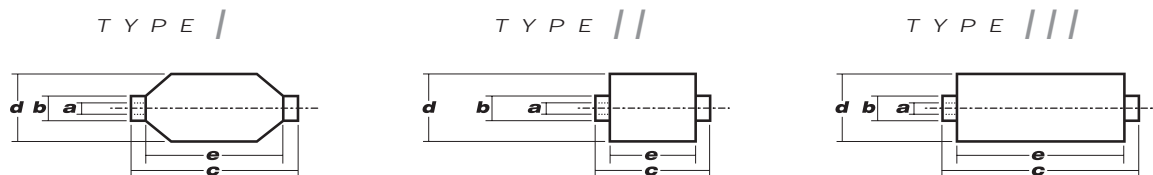
See Section 4 for Safety & Handling information. The above properties do not constitute any warranty or guarantee of values. These values are for material selection purposes only. For applications requiring guaranteed values, contact our sales and technical team to establish a material specification document.

## PACKAGING

The table below summarizes the tow sizes, twists, sizing types, and packaging available for standard material. Other bobbin sizes may be available on a limited basis.

Tow Sizes	Twist <sup>1</sup>	Sizing	Bobbin Net Weight (kg)	Bobbin Type <sup>2</sup>	Bobbin Size (mm)					Spools per Case	Case Net Weight (kg)
					a	b	c	d	e		
6K	C	50C	2.0	///	76.5	82.5	280	140	252	12	24
	C	50C	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
12K	C	60E	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
	C	FOE	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
24K	C	50C	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
	C	60E	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24
	C	FOE	6.0	///	76.5	82.5	280	200	252	4	24

<sup>1</sup> **Twist** A: Twisted yarn B: Untwisted yarn made from a twisted yarn through an untwisting process C: Never twisted yarn  
<sup>2</sup> **Bobbin Type** See Diagram below



## TORAY CARBON FIBERS AMERICA, INC.

6 Hutton Centre Drive, Suite #1270, Santa Ana, CA 92707 TEL: (714) 431-2320 FAX: (714) 424-0750  
 Sales@Toraycfa.com Technical@Toraycfa.com www.torayusa.com

# TORAYCA® T300 DATA SHEET

Baseline carbon fiber used in aerospace applications. Has 30 year production history and is known for its balanced composite properties, high quality, consistency, reliability and supplyability.

## FIBER PROPERTIES

		English	Metric	Test Method
Tensile Strength		512 ksi	3,530 MPa	TY-030B-01
Tensile Modulus		33.4 Msi	230 GPa	TY-030B-01
Strain		1.5 %	1.5 %	TY-030B-01
Density		0.064 lbs/in <sup>3</sup>	1.76 g/cm <sup>3</sup>	TY-030B-02
Filament Diameter		2.8E-04 in.	7 μm	
Yield	1K	22,568 ft/lbs	66 g/1000m	TY-030B-03
	3K	7,523 ft/lbs	198 g/1000m	TY-030B-03
	6K	3,761 ft/lbs	396 g/1000m	TY-030B-03
	12K	1,862 ft/lbs	800 g/1000m	TY-030B-03
Sizing Type & Amount	40A, 40B		1.0 %	TY-030B-05
	40D		0.7 %	TY-030B-05
	50A, 50B		1.0 %	TY-030B-05
	Twist	Twisted, Untwisted, or Never twisted		

## FUNCTIONAL PROPERTIES

CTE	-0.41 $\alpha \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Specific Heat	0.19 Cal/g $\cdot^{\circ}\text{C}$
Thermal Conductivity	0.025 Cal/cm $\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}$
Electric Resistivity	1.7 x 10 <sup>-3</sup> Ω $\cdot\text{cm}$
Chemical Composition: Carbon	93 %
Na + K	<50 ppm

## COMPOSITE PROPERTIES \*

Tensile Strength	270 ksi	1,860 MPa	ASTM D-3039
Tensile Modulus	20.0 Msi	135 GPa	ASTM D-3039
Tensile Strain	1.3 %	1.3 %	ASTM D-3039
Compressive Strength	215 ksi	1,470 MPa	ASTM D-695
Flexural Strength	260 ksi	1,810 MPa	ASTM D-790
Flexural Modulus	18.0 Msi	125 GPa	ASTM D-790
ILSS	14 ksi	10 kgf/mm <sup>2</sup>	ASTM D-2344
90° Tensile Strength	11.0 ksi	76 MPa	ASTM D-3039

\* Toray 250°F Epoxy Resin. Normalized to 60% fiber volume.

TORAY CARBON FIBERS AMERICA, INC.

# T300

## COMPOSITE PROPERTIES \*\*

Tensile Strength	255 ksi	1,760 MPa	ASTM D-3039
Tensile Modulus	19.5 Msi	130 GPa	ASTM D-3039
Tensile Strain	1.3 %	1.3 %	ASTM D-3039
Compressive Strength	230 ksi	1,570 MPa	ASTM D-695
Compressive Modulus	18.5 Msi	125 GPa	ASTM D-695
In-Plane Shear Strength	14 ksi	98 MPa	ASTM D-3518
ILSS	15.5 ksi	11 kgf/mm <sup>2</sup>	ASTM D-2344
90° Tensile Strength	11.5 ksi	80 MPa	ASTM D-3039

\*\* Toray Semi-Toughened 350°F Epoxy Resin. Normalized to 60% fiber volume.

See Section 4 for Safety & Handling information. The above properties do not constitute any warranty or guarantee of values. These values are for material selection purposes only. For applications requiring guaranteed values, contact our sales and technical team to establish a material specification document.

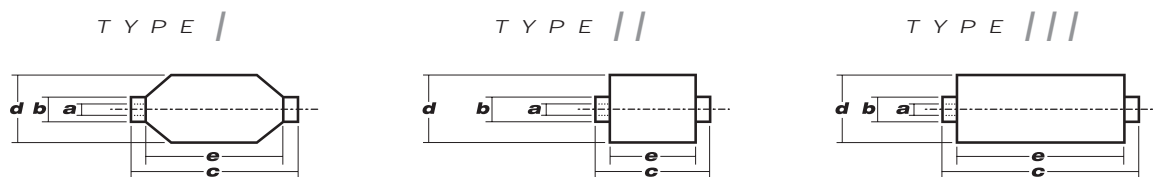
## PACKAGING

The table below summarizes the tow sizes, twists, sizing types, and packaging available for standard material. Other bobbin sizes may be available on a limited basis.

Tow Sizes	Twist <sup>1</sup>	Sizing	Bobbin Net Weight (kg)	Bobbin Type <sup>2</sup>	Bobbin Size (mm)					Spools per Case	Case Net Weight (kg)
					a	b	c	d	e		
1K	A	40A, 50A	1.0	I	94	99	320	135	260	15	15
	A	40A, 50A	1.0	II	76	82	192	132	156	16	16
	B	50B	1.0	II	76	82	192	132	156	16	16
3K	A	40A, 50A	2.0	II	76	82	192	157	156	12	24
	B	40B, 50B	2.0	II	76	82	192	157	156	12	24
6K	A	40D, 50A	2.0	II	76	82	192	157	156	12	24
	B	40D, 50B	2.0	II	76	82	192	157	156	12	24
12K	A	50A	4.0	II	76	82	192	204	156	6	24
	B	50B	4.0	II	76	82	192	204	156	6	24

<sup>1</sup> Twist A: Twisted yarn B: Untwisted yarn made from a twisted yarn through an untwisting process

<sup>2</sup> Bobbin Type See Diagram below



## TORAY CARBON FIBERS AMERICA, INC.

6 Hutton Centre Drive, Suite #1270, Santa Ana, CA 92707 TEL: (714) 431-2320 FAX: (714) 424-0750

Sales@Toraycfa.com Technical@Toraycfa.com www.torayusa.com

# Carbostamp® PA6 UD Tape

## A/Product description :

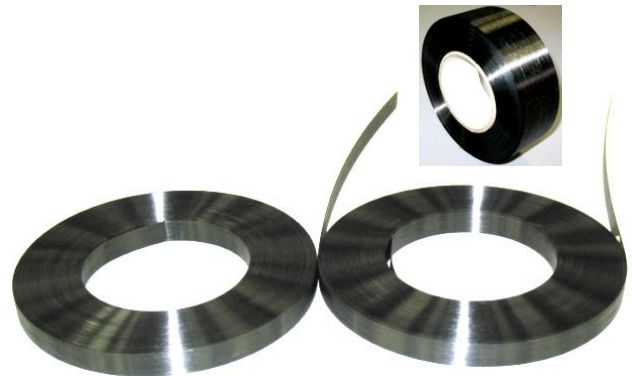
Carbostamp® UD tape is a range of fully impregnated carbon / thermoplastics Unidirectional tapes. Available in different widths, it offers an excellent production cycle time /mechanical performance ratio. It has been specifically developed for high productivity applications such as automotive, sport and leisure, aerospace and industry markets.

## B/Features and benefits :

Carbostamp products features

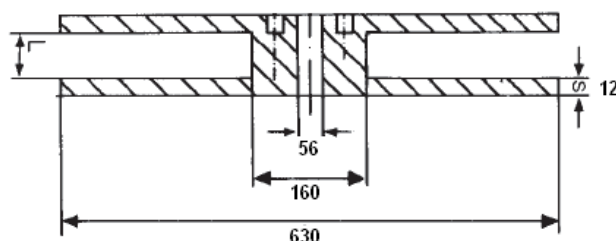
- Very short moulding cycle (from 15 sec to 2 min).
- Excellent impact and fatigue behaviour.
- Indefinite room temperature storage.
- Outstanding look and excellent surface finish.
- Undisputed Torayca® carbon fibre quality
- Perfect weldability
- Proven economical advantage vs thermo set.
- Flexibility in use (reformable or post formable).

## Carbostamp®



## C/Product presentation :

Carbostamp® UD Tape is available in rolls up to 800 lm long.  
Reels format is as follows :



This information is provided for informational purposes only and without legal responsibility. Users are expected to perform adequate verification and testing to ensure that materials meet required specifications.



## D/Product range :

PA6 tapes are available in 0.32 mm thickness.  
We offer a range of widths from 150 mm up to 3.175 mm.  
All our tape are manufactured based on Torayca® T700SC-12K carbon fibre.

## E/ Mechanical performances :

All the performance values given in this data are based on experimental results obtained during testing under laboratory conditions. They are typical values; they do not constitute specification minima.  
For any specific test or information fell free to contact our technical department.

### CARBOSTAMP®UD Tape

<b>Thickness</b>	0.32
<b>Fibre aerial weight</b>	250 g/m <sup>2</sup>
<b>Fibre type</b>	Torayca® T 700SC
<b>Resin Contents (in volume)</b>	50%
<b>Porosity contents</b>	2% max

### Mechanical properties

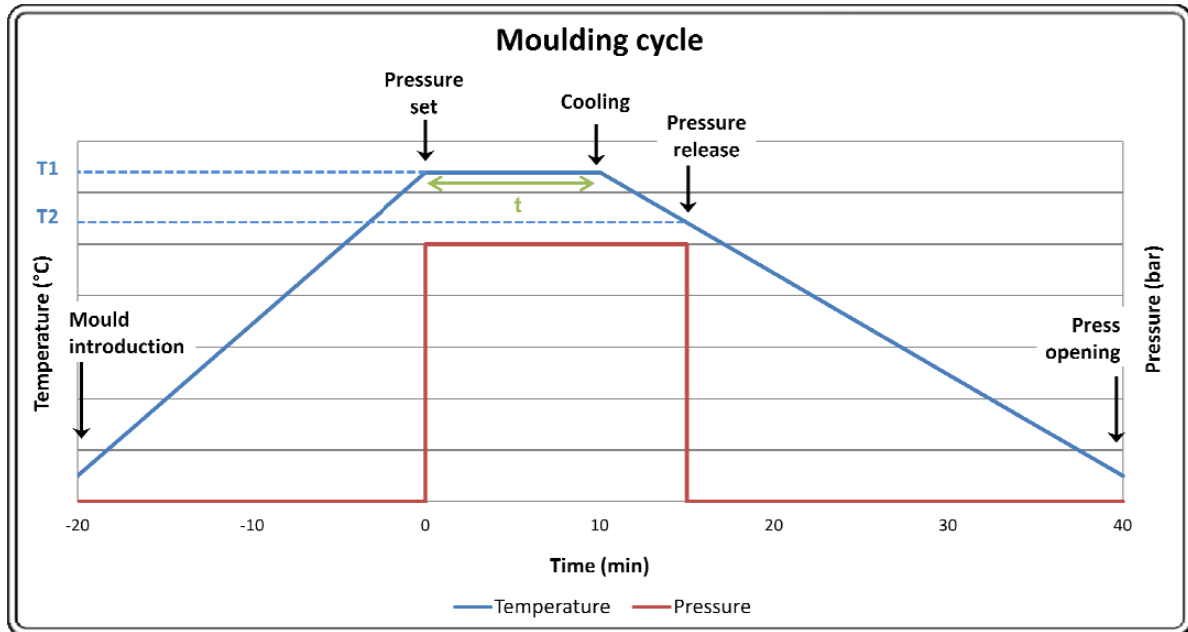
	<b>PA 6</b>
<b>0° Tensile Modulus ISO 527-5</b>	115 Gpa
<b>0° Tensile Strength ISO 527-5</b>	2200 Mpa
<b>Poisson ratio</b>	0,3
<b>0° Compression Modulus EN 2850</b>	110 Gpa
<b>0° Compression Strength EN 2850</b>	830Mpa
<b>ILSS</b>	63 Mpa
<b>IPSS according to EN 6031</b>	
<b>Modulus</b>	2,5 Gpa
<b>Strength</b>	123 Mpa

### Thermal properties

<b>Thermal dilatation ratio 0°</b>	1,3 µm/m/°C
<b>Density</b>	1,45

## F/ Recommended consolidation cycle :

Consolidation of Carbostamp® by press moulding or autoclave should be performed according to following parameters :



Matrix	Moulding temperature T1 (°C)	Pressure release temperature T2 (°C)	Moulding pressure (bar)	Moulding time t (min)
PA 6	287	160	4	10 min for 2 mm panel

## G/ Storage / Handling precautions:

Storage time is unlimited. Carbostamp® should be stored before processing at room temperature. When processing, it is highly recommended to have carbon proof electrical cabinets to avoid short cuts. The usual precautions necessary when handling plastic resins should be observed. A Material Safety Data Sheet for Carbostamp® is available upon request.

## H/ Contacts:

<p>Sales:            Vincent MALLINGER            Toray Carbon Fibers Europe            Le Sequana II            87 Quai Panhard Levassor            75634 PARIS Cedex 13            TEL+33 1 56 61 12 88            FAX +33 1 53 79 99 01            MOBILE +33 6 74 79 93 68  <a href="mailto:vincent.mallinger@toray-cfe.com">vincent.mallinger@toray-cfe.com</a></p>	<p>Technical:            Maurice GELI            Toray Carbon Fibers Europe            Route de Lagor, Bassin de Lacq, Pôle 4,            64150 Abidos, FRANCE            TEL +33 5 59 60 71 46            FAX +33 5 59 60 99 50            MOBILE +33 6 33 18 33 27  <a href="mailto:maurice.geli@toray-cfe.com">maurice.geli@toray-cfe.com</a></p>
--	--

## FICHE TECHNIQUE DU PRODUIT

Édition 12.2018/v1

DCC Master Format™ 03 25 00

RENFORCEMENT COMPOSITE

# Sika® CarboDur®

## LAMELLE DE FIBRES DE CARBONE POUR LE RENFORCEMENT STRUCTURAL

<b>Description</b>	Sika® CarboDur® est une lamelle de composite polymère extrudé par tirage et renforcé de fibres de carbone (CPFC), destiné au renforcement des structures de béton, de bois et de maçonnerie. Sika® CarboDur® est collé à la surface de la structure comme renfort externe au moyen de l'adhésif époxyde Sikadur®-30.
<b>Domaines d'application</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Renforcement externe de structures existantes.</li> <li>▪ Structures nécessitant une plus grande capacité de charge.</li> <li>▪ Correction d'erreurs de calcul ou de construction.</li> <li>▪ Structures endommagées par la corrosion, le feu, les impacts ou le vieillissement.</li> <li>▪ Changement de la vocation du bâtiment.</li> <li>▪ Conformité aux codes.</li> <li>▪ Modifications à la charpente (enlèvement de dalles, de murs, de poteaux, etc.).</li> <li>▪ Revalorisation sismique.</li> </ul>
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Résistance très élevée.</li> <li>▪ Légèreté.</li> <li>▪ Non-corrosif.</li> <li>▪ Longueurs illimitées.</li> <li>▪ Préparation minimale des lamelles.</li> <li>▪ Installation très facile, surtout au plafond.</li> <li>▪ Module d'élasticité élevé.</li> <li>▪ Résistance exceptionnelle à la fatigue.</li> <li>▪ Résistance aux alcalis.</li> </ul>

### Données techniques

<b>Conditionnement</b>	Bobine
	Épaisseurs de 1,2, 1,3, 1,4 et 2,5 mm (0,047, 0,051, 0,055 et 0,098 po). Longueur jusqu'à 250 m (820 pi)
<b>Couleur</b>	Noir
<b>Conservation</b>	Illimitée (aucune exposition aux rayons directs du soleil)

### Propriétés à 23 °C (73 °F) et 50 % H.R.

<b>Teneur volumétrique en fibres*</b>	> 68 %	
<b>Résistance thermique</b>	150 °C (302 °F)	
<b>Sika® CarboDur®</b>	<b>Type S</b>	<b>Type M</b>
<b>Module d'élasticité*</b> , GPa (lb/po <sup>2</sup> )	165 (23,9 x 10 <sup>6</sup> )	210 (30,5 x 10 <sup>6</sup> )
<b>Résistance à la traction*</b> , GPa (lb/po <sup>2</sup> )	2,8 (40,6 x 10 <sup>4</sup> )	2,4 (34,8 x 10 <sup>4</sup> )
<b>Allongement à la rupture*</b>	> 1,7 %	> 1,35 %
<b>Densité apparente, g/cm<sup>3</sup> (lb/pi<sup>3</sup>)</b>	1,5 (93,6)	1,6 (99,9)

\*Propriétés mécaniques obtenues dans le sens longitudinal des fibres

Type	Largeur mm (po)	Épaisseur mm (mils)	Section transversale mm <sup>2</sup> (po <sup>2</sup> )
<b>Sika® CarboDur® S, E-Module &gt; 165 GPa (23,9 x 106 lb/po<sup>2</sup>)</b>			
Sika® CarboDur® S1.525*	15 (0,59)	2,5 (100)	37,5 (0,058)
Sika® CarboDur® S2.025*	20 (0,79)	2,5 (100)	50 (0,077)
Sika® CarboDur® S512	50 (1,97)	1,2 (47,2)	60 (0,093)
Sika® CarboDur® S812	80 (3,15)	1,2 (47,2)	96 (0,149)
Sika® CarboDur® S1012	100 (3,94)	1,2 (47,2)	120 (0,186)
Sika® CarboDur® S1014*	100 (3,94)	1,4 (47,2)	140 (0,217)
Sika® CarboDur® S1214*	120 (4,72)	1,4 (55,1)	168 (0,260)
Sika® CarboDur® S1512	150 (5,91)	1,2 (47,2)	180 (0,279)

Sika® CarboDur® M, E-Module > 210 GPa (30,5 x 106 lb/po <sup>2</sup> )			
Sika® CarboDur® M614*	60 (2,36)	1,4 (55,1)	84 (0,130)
Sika® CarboDur® M914*	90 (3,54)	1,4 (55,1)	126 (0,195)
Sika® CarboDur® M1014*	100 (3,94)	1,4 (55,1)	140 (0,217)
Sika® CarboDur® M1214*	120 (4,72)	1,4 (55,1)	168 (0,260)

\* Veuillez consulter Sika Canada pour vérifier la disponibilité du produit.  
 Les propriétés des produits reflètent généralement des moyennes obtenues en laboratoire. Certaines variations peuvent se produire au chantier sous l'influence de conditions environnementales locales et de facteurs tels que la préparation, l'application, le mûrissement et les méthodes de tests des produits.

## MODE D'EMPLOI

### Préparation de la surface

La surface sera propre et saine. Elle peut être sèche ou humide, mais sera exempte d'eau stagnante. Enlever la rouille, laitance, graisse, agents de mûrissement, produits d'imprégnation, cires, particules étrangères, matériaux désagrégés et autres matériaux susceptibles de nuire à l'adhérence. Obtenir les surfaces inégales avec un mortier approprié (ex.: Sikadur®-30 additionné de 1 partie de sable). Vérifier la résistance d'adhérence du béton après la préparation de la surface, par essai d'arrachement aléatoire (ACI 503R), à la discrétion de l'ingénieur. Résistance à la traction minimale de 1,5 MPa (218 lb/po<sup>2</sup>) avec rupture du substrat en béton.

**Le nivelage du substrat doit être vérifiée avec une latte métallique. La règle pour 2 m (6,5 pi) de longueur est 10 mm (3/8 po) ou respectivement 2,5 mm (3/32 po) pour 50 cm (20 po) de longueur.**

**Béton** : Décaper la surface par grenailage ou par un autre moyen approuvé pour procurer une texture rugueuse ouverte.

**Acier** : Sabler la surface jusqu'au métal blanc .

**Bois** : Préparer par sablage ou ponçage. Après la préparation, enlever toute la poussière de la surface avec un aspirateur industriel.

**CarboDur®** : La surface doit être essuyée avec un solvant approprié. Essuyer le côté qui recevra l'adhésif (côté non-étiqueté) avec un linge blanc propre imbibé d'acétone jusqu'à l'enlèvement complet de la poussière de carbone (le linge blanc reste blanc après avoir essuyé la lamelle). Dans les cas de superposition de lamelles, le côté identifié de la lamelle devrait être sablé (papier d'émeri type 180) légèrement avant l'application de la seconde bande.

### Malaxage

Consulter la fiche technique Sikadur®-30 relativement à la résine époxyde.

### Application

Appliquer Sikadur®-30 pur sur le béton avec une truelle ou une spatule, sur une épaisseur nominale de 1,5 mm (1/16 po). Appliquer Sikadur®-30 mélangé sur la lamelle CarboDur® avec une spatule "en forme de toit", sur une épaisseur nominale de 1,5 mm (1/16 po). À l'intérieur du temps ouvert de l'époxyde et compte tenu de la température, placer la lamelle CarboDur® sur la surface du béton. Avec un rouleau de caoutchouc dur, presser la lamelle dans la résine époxyde jusqu'à ce que l'adhésif ressorte sur les deux côtés. Enlever l'adhésif excédentaire. Le ligne de colle ne doit pas faire plus de 3 mm (1/8 po) d'épaisseur. Ne pas perturber les lamelles pendant 24 heures au moins. L'époxyde atteindra sa résistance de calcul dans 7 jours.

### Restrictions

- Les calculs de conception doivent être exécutés et certifiés par un ingénieur professionnel indépendant. Sika Canada ne peut déterminer et ne déterminera pas l'emplacement, l'espacement et l'orientation des éléments du système CarboDur® pour un travail particulier.
- Sika® CarboDur® n'a pas de réserve de déformation plastique. Par conséquent, la résistance maximale à la flexion d'une section renforcée est atteinte à la rupture du laminé, à la limite élastique de l'acier, avant la rupture du béton. Le mode de rupture est influencé par la section transversale du laminé. Pour limiter la largeur des fissures et la déformation, il faut que la limite élastique des barres d'armature ne soit pas atteinte en service.
- Il faut empêcher que les fissures de cisaillement, qui apparaissent, provoquent le déplacement de la surface renforcée et le cisaillement du laminé. Les calculs des contraintes et des déformations doivent être exécutés selon les méthodes classiques et vérifiés conformément aux codes et aux normes.

### Santé et sécurité

Pour plus de renseignements et conseils relatifs à la manipulation, l'entreposage et l'élimination des produits chimiques, les utilisateurs doivent consulter la FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ la plus récente du produit contenant les données physiques, écologiques, toxicologiques et autres données portant sur la sécurité.

GARDER HORS DE LA PORTÉE DES ENFANTS  
 POUR USAGE INDUSTRIEL SEULEMENT

Les renseignements et, notamment, les recommandations touchant l'application et l'utilisation ultime des produits Sika sont communiqués de bonne foi, sur la base des connaissances et de l'expérience actuelles de Sika, et concernent les produits entreposés, maniés et appliqués dans des conditions normales, dans le délai d'utilisation prescrit. Dans la pratique, les matériaux, les substrats et les conditions réelles du site peuvent varier de manière substantielle. Par conséquent, Sika n'offre aucune garantie quant à la qualité marchande ou à la convenance à un usage particulier et décline toute responsabilité relativement aux renseignements, aux recommandations et aux conseils fournis. Les droits exclusifs des tiers doivent être respectés. Sika accepte toutes les commandes sous réserve de ses modalités de paiement et de livraison courantes. Les utilisateurs doivent toujours consulter la plus récente version de la Fiche technique du produit qu'ils peuvent obtenir sur demande ou en consultant notre site Internet à [www.sika.ca](http://www.sika.ca).

**SIKA CANADA INC.**  
 Siège social  
 601, avenue Delmar  
 Pointe-Claire, Québec  
 H9R 4A9

Autres sites  
 Toronto  
 Edmonton  
 Vancouver

1-800-933-SIKA  
[www.sika.ca](http://www.sika.ca)

Certifié ISO 9001 (CERT-0102780)  
 Certifié ISO 14001 (CERT-0102791)



# CAPRAN 518

Vacuum Bagging Film

A green transparent heat stabilised, blown nylon 6 film.

It has excellent elongation and heat ageing characteristics having been successfully used at pressures of 7 bar (100psi) and temperatures of up to 200°C for several hours.

A Caprolactam level of less than 1% makes it an ideal choice for most vacuum bagging applications.

**Note :** Don't use with phenolic resin.

## PHYSICAL PROPERTIES

- Maximum Use Temperature	205°C
- Colour	Green
- Elongation	375%
- Tensile Strength	112N/mm <sup>2</sup>
- Yield	50µ : 17.4 m <sup>2</sup> /kg 75µ : 11.6 m <sup>2</sup> /kg

## AVAILABILITY & PACKAGING

- Standard widths	0.304m, 0.457m, 0.609m, 0.91m, 1.22m, 1.37m, 1.52m and 2.03m (±0.025m max)
- Standard thicknesses	50µ and 75µ (±12%) (Other widths and thicknesses on request)
- Formats	Sheet, tube, v-sheet

## STORAGE & HANDLING

All nylon-based films absorb water. Recommended use and storage of this product is in relative humidity environment between 55% and 65% and around 20°C.

No shelf life limitation.

No skin irritation problems experienced.



# Annexe C

## Table de Student

Exemple : Soit un panel de 25 essais avec un niveau de confiance  $1 - \alpha$  de 95%. Pour un degré de liberté ( $n - 1$ ) de 24 et un risque  $\alpha$  de 5%, le quantile est  $t_5^{24} = 2,06$

$\alpha$ DDL	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
1	1,000	1,963	3,078	6,314	12,710	31,820	63,660	127,300	636,600
2	0,816	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,090	31,600
3	0,765	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	12,920
4	0,741	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	8,610
5	0,727	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	6,869
6	0,718	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,959
7	0,711	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	5,408
8	0,706	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	5,041
9	0,703	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,781
10	0,700	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,587
11	0,697	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,437
12	0,695	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	4,318
13	0,694	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	4,221
14	0,692	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	4,140
15	0,691	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	4,073
16	0,690	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	4,015
17	0,689	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,965
18	0,688	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,922
19	0,688	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,883
20	0,687	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,850
21	0,686	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,819
22	0,686	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,792
23	0,685	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,767
24	0,685	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,745
25	0,684	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,725
26	0,684	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,707
27	0,684	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,690
28	0,683	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,674
29	0,683	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,659
30	0,683	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,646
40	0,681	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,551
50	0,679	1,047	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	2,937	3,496
60	0,679	1,045	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,460
80	0,678	1,043	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	2,887	3,416
100	0,677	1,042	1,290	1,660	1,984	2,364	2,626	2,871	3,390
120	0,677	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,373
$\infty$	0,674	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,291

Figure C.1





## Annexe D

# Pré-étude sur la formulation de composites hybrides (UFSCar Sorocaba)

Cette annexe détaille une partie des travaux menés à l'UFSCar Sorocaba (Brésil) sur l'optimisation de l'hybridation des renforts de jute et de fibres de carbone recyclées. Ces travaux ont été interrompus prématurément en raison de la situation sanitaire. Toutefois les interprétations découlant des premiers résultats mécaniques ont été prises en compte pour la réalisation de la nouvelle campagne de formulation qui a dû être recommencée à l'IMT Mines Albi. Un résumé des essais les plus pertinents est détaillé ci-dessous.

L'objectif de cette pré-étude de formulation est d'évaluer l'impact de différents paramètres d'architecture de composite hybride sur les propriétés mécaniques. Des composites à renfort 100 % jute et 100 % rCF ont également été réalisés à titre de comparaison. Les variables de ces travaux sont :

- Les séquences d'empilement ;
- La concentration de renforts ;
- La méthode de réalisation de la préforme fibreuse ;
- La longueur des rCFs.

Les matériaux, procédés et résultats mécaniques liés à cette pré-étude sont décrits ci-dessous.

### Matériaux pour la formulation de composites hybrides

Deux types de matrices ont été sélectionnés, une matrice Polyéthylène Haute Densité (PEHD) à 20 % de POLYBOND®3029 (PEHD modifié à l'anhydride maléique) et une matrice Polypropylène (PP). Elles possèdent une température de fusion, de 180 °C et 160 °C respectivement, se situant en dessous de la température de dégradation des fibres naturelles.

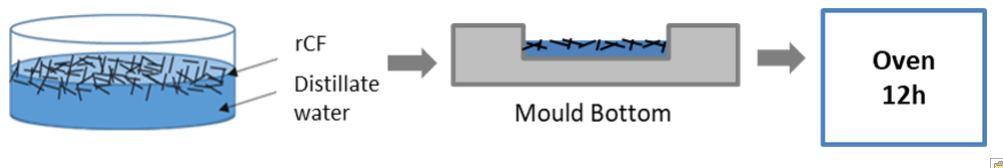
Les renforts choisis pour cette étude sont un tissu de jute de grammage 230 g m<sup>-2</sup> et des fibres de carbone recyclées (rCFs) T700. Ces dernières sont issues de la vapo-thermolyse de composite PA6 obtenues lors des travaux de thèse de A. Nunes, réalisés sur le pilote PRITherm du laboratoire commun MARVAPOL, installé au sein du laboratoire RAPSODEE de l'école des Mines d'Albi (A.NUNES). Elles conservent à minima 85 % de leur résistance mécanique initiale. Cependant, après le traitement de recyclage, ces rCFs se présentent sous forme duveteuse (Figure D.1) ce qui rend leur intégration dans de nouvelles formulations composites complexe. Avant la mise en œuvre de composites hybrides, ces fibres doivent être transformées en préforme fibreuse manipulable et/ou associé au renfort de jute.



**Figure D.1** – Aspect des fibres de carbone recyclées issues du composite unidirectionnel PA6

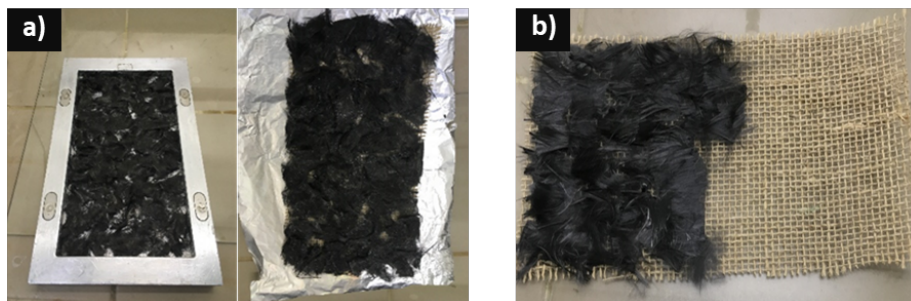
### Protocole de mise en forme des fibres de carbone recyclées

Plusieurs préformes fibreuses, réalisables à l'échelle laboratoire, ont été testées pour cette étude. La première solution de mise en forme des rCFs est la réalisation d'un mat à orientation aléatoire de fibres courtes < 1 cm par un protocole adapté du *Wetlaid Process*. Ce protocole est illustré en Figure D.2. Les fibres de carbone sont d'abord dispersées dans de l'eau distillée par agitation mécanique pendant quelques minutes. L'ensemble est versé dans le moule servant à la mise en œuvre des composites et est placé à l'étuve à 110 °C pendant un minimum de 16 h. Le mat aléatoire de rCFs et les tissus de jute sont ensuite associés par *stacking*.



**Figure D.2** – Protocole de mise en forme des rCFs adapté du *Wetlaid Process*

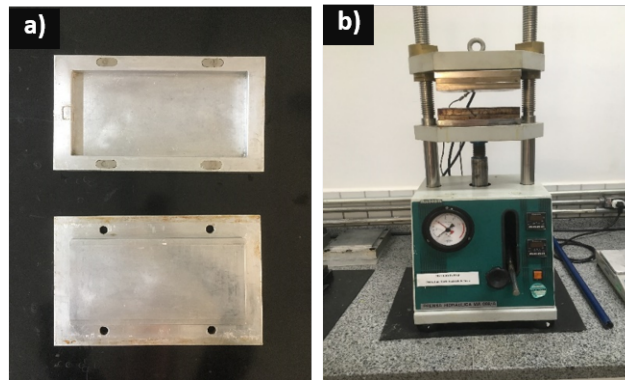
La deuxième solution de mise en forme envisagée est le dépôt manuel des rCFs directement sur le tissu de jute. Les fibres de carbone sont ensuite précautionneusement alignées de façon unidirectionnelle grâce à une brosse à carder. Différentes longueurs de fibre ont été étudiées de 1 à 4 cm et de 4 à 7 cm. Avec ce protocole, l'adhésion des deux renforts se fait mécaniquement grâce à la rugosité de surface des fibres de jute. Les deux type de préformes fibreuses sont visibles en Figure D.3.



**Figure D.3** – Préformes fibreuses (a) issues du Wetlaid Procees (b) Méthode manuelle

### Protocole de mise en œuvre des composites

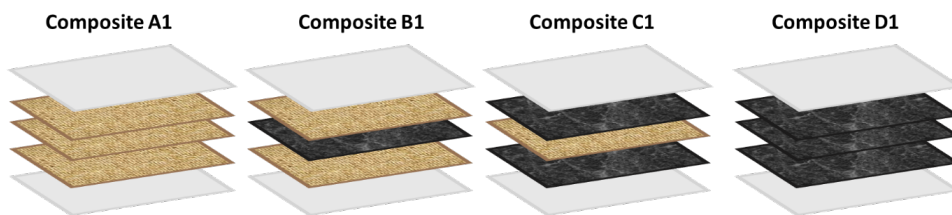
La mise en œuvre des composites est effectuée par thermocompression dans un moule de dimension  $250 \times 130 \times 3$  mm à l'aide d'une presse hydraulique à plateaux chauffants Marconi MA098 A/E (Figure D.4). Avant l'étape de mise en œuvre, les matériaux sont placés à l'étuve à  $110$  °C pendant 3 h pour évaporer l'humidité résiduelle. La matrice et les renforts sont ensuite placés dans le moule par la séquence d'empilement suivante : matrice / renfort / renfort / renfort / matrice. Le tout est ensuite placé dans la presse hydraulique chauffé à  $180$  °C pour une période de 30 min sans pression, pour que le transfert thermique permette la fusion de la matrice, suivi de 30 min supplémentaires à une pression de 5 kN. Le tout est ensuite refroidi pendant 20 min, toujours sous pression. Les composites formulés sont alors caractérisés mécaniquement par des essais de traction uniaxiale suivant les standards de la norme ASTM D3039.



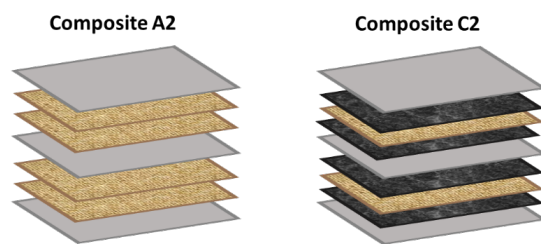
**Figure D.4** – (a)Moule de traction  $250 \times 130 \times 3$  mm (b) Presse hydraulique à plateaux chauffants Marconi MA098 A/E

### Détails des formulations

Plusieurs séquences d'empilement ont été définies selon la matrice utilisée, elles sont visibles en Figure D.5 pour les composites à matrice PEHD et en Figure D.6 pour les composites à matrice PP. Des composites à renfort 100 % jute et 100 % rCF ont été formulés pour évaluer la variation des propriétés mécaniques en fonction du taux de rCFs introduit. La géométrie du moule et les volumes et masses surfaciques des différents constituants du composites ont défini les taux massiques de renforcement pour chaque composite. Le détail des formulations est disponible en Tableau D.1. Le nom des essais sera décrit ainsi : matrice + séquence d'empilement (ex composite PEHD-C1). L'influence de la longueur des rCFs est étudiée sur le modèle de séquence d'empilement B1. On distinguera les composites PEHD-B1-1 pour une longueur de rCFs  $< 1$  cm, PEHD-B1-2 pour des rCFs de 1 à 4 cm et PEHD-B1-3 pour des rCFs de 4 à 7 cm (Tableau D.1).



**Figure D.5** – Séquence des composites à matrice PEHD



**Figure D.6** – Séquence des composites à matrice PP

**Table D.1** – Détail des formulations composites (\*) UD : orientation unidirectionnelle

Matrice	Séquence d'empilement	Longueur rCF (cm) /orientation	Taux de jute (wt.%)	Taux de rCF (wt.%)
PEHD	A1	n.a	22	0
PEHD	B1-1	<1/aléatoire	16	4
PEHD	B1-2	1-4 /UD*	16	4
PEHD	B1-3	4-7 /UD	16	4
PEHD	C1	4-7 /UD	8	12
PEHD	D1	4-7 /UD	0	20
PP	A2	n.a	22	0
PP	C2	4-7 /UD	10	7

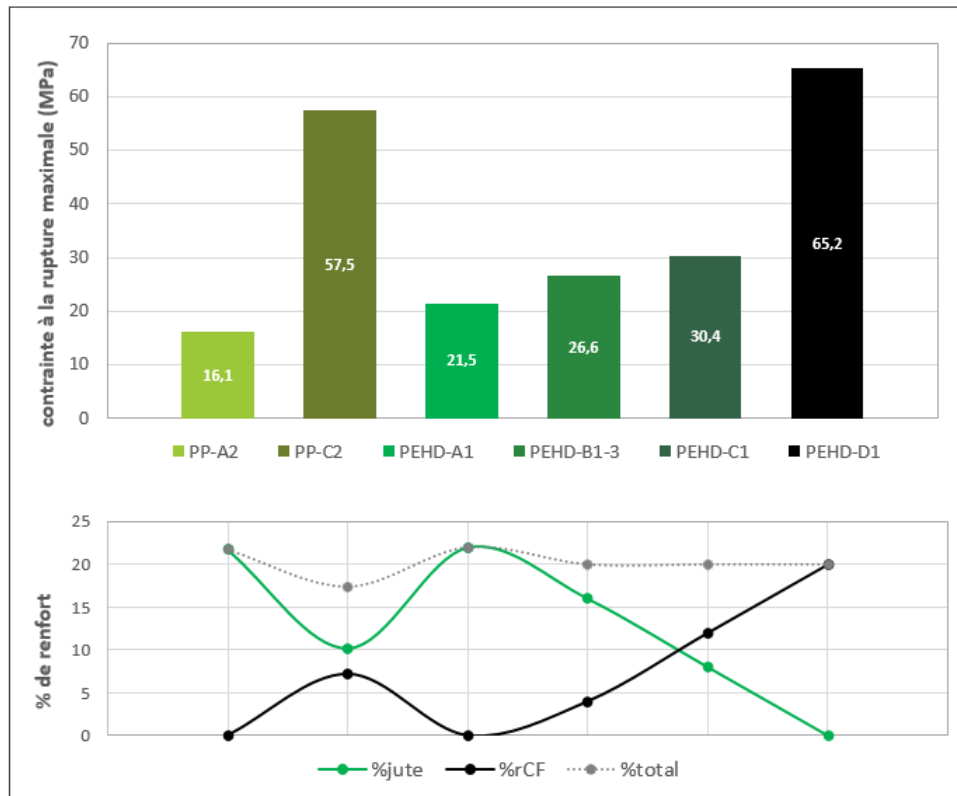
### Résultats mécaniques

Tous les composites ont été testés en traction uniaxiale à  $1 \text{ mm min}^{-1}$  selon la norme ASTM D3039. Les résultats mécaniques sont présentés en Tableau D.2. Concernant le taux de rCFs au sein des formulations, plus ce paramètre augmente meilleure est la contrainte à la rupture. Pour le composite à matrice PEHD, une augmentation de 41 % de la contrainte à la rupture est observée entre la séquence d'empilement A1 et C1. Les impacts de la longueur de fibre et de la méthode de remise en forme des rCFs peuvent être évalués grâce aux composites PEHD-B1-1, PEHD-B2-1 et PEHD-B1-3. Les résultats des tests de traction montrent que la meilleure contrainte à rupture est obtenue pour le composite PEHD-B1-3 avec 26,6 MPa, soit + 16 % par rapport au composite PEHD-B1-1. Il s'agit de la longueur de fibre la plus élevée (4 - 7 cm) ce qui est cohérent avec la littérature (plus la fibre est longue, meilleures sont les propriétés de renforcement). De plus, le dépôt de rCFs manuellement sur le tissu de jute a permis d'éviter les amas de fibres et peut amener à une répartition du renfort plus homogène. Cette méthode de réalisation de préforme fibreuse est donc à privilégier.

Les séquences d'empilement ont ensuite été comparées grâce aux composite PEHD-C1 et PP-C2. Dans ce dernier, une plaque de matrice est placée au milieu de la séquence afin d'améliorer l'imprégnation des renforts. Le composite PP-C2 montre une contrainte à rupture supérieure, de 57,5 MPa, contre 30,4 MPa pour le composite PEHD-C1. Cette séquence d'empilement est donc préférable. Enfin pour le composite PP-C2 une nette augmentation des propriétés mécaniques de + 203 % par rapport au composite PP-A2 est observée pour seulement 7 wt.% de rCFs pour un taux de renfort total de 17 wt.%. Dans ces formulations hybrides, il n'est donc pas spécialement nécessaire de travailler à des taux importants de rCFs par rapport à celui des fibres de jute. Le résumé comparatif de tous les essais est illustré en Figure D.7.

**Table D.2** – Résultats des essais de tractions des composites formulés

Matrice	Séquence d'empilement	longueur rCF (cm) /orientation	Contrainte à la rupture (MPa)
PEHD	A1	n.a	21,5
PEHD	B1-1	<1/aléatoire	22,9
PEHD	B1-2	1 - 4 /UD	22,6
PEHD	B1-3	4 - 7 /UD	26,6
PEHD	C1	4 - 7 /UD	30,4
PEHD	D1	4 - 7 /UD	65,2
PP	A2	n.a	16,1
PP	C2	4 - 7 /UD	57,5



**Figure D.7** – Comparaison des différentes formulations composites, contrainte à rupture en fonction du taux de chaque renfort.

### Bilan de la pré-étude sur les composites hybrides rCF/jute

Les résultats mécaniques ont permis de définir les points suivant :

- Plus la fibre est longue, meilleures sont les propriétés mécaniques. Une longueur minimum de 4 – 7 cm est souhaitable. A noter que cette longueur est directement influencée par le dimensionnement du creuset du pilote de recyclage ;

- Un pli de matrice au milieu des renforts permet une meilleure imprégnation et en conséquence un meilleur transfert de charge ;
- Il n'est pas nécessaire de remplacer plus de la moitié des renforts de jute par des renforts de rCFs pour obtenir une nette augmentation de la contrainte à rupture.

Ces conclusions seront prises en comptes dans la réalisation du composite hybride rCF - jute réalisé à l'IMT Mines Albi. Malheureusement, les matériaux de la pré-étude utilisés à l'UFScar n'ayant pas pu être rapatriés du Brésil vers la France lors de l'interruption des travaux suite à la pandémie, il a fallu composer avec ceux disponibles au laboratoire RAPSODEE, ce qui a amené aux modifications suivantes :

- Remplacement de la matrice PEHD/PP par une matrice PA6 à température de fusion de 220°C ;
- Changement de la machine de thermocompression (passage à des hautes pressions et temps de mise en œuvre court) ;
- Augmentation du grammage du tissu de jute pour atteindre de plus hauts taux de renforcement ;
- Fibres de carbone recyclées T300 issues de la vapo-thermolyse du PA12, se présentant sous forme de morceaux de tissus (longueur supérieure à 4 -7 cm).

# Annexe E

## Éléments sur la théorie cinétique

### E.1 Aparté N°1

La cinétique de décomposition d'un composé est généralement décrite par une loi dite d'action de masse, prenant l'expression suivante :

$$\frac{dm}{dt} = f(m) \times k(T) \quad (\text{E.1})$$

La fonction  $k$ , supposée dépendre uniquement de la température, est appelée constante de réaction. La fonction  $f$  représente la fonction de conversion, et est supposée dépendre uniquement de la masse ou plus généralement de la masse réactive adimensionnée ou encore de l'avancement de la réaction. Cette dernière, nommée par convention  $\alpha$ , s'obtient via l'expression :

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (\text{E.2})$$

où  $m$ ,  $m_0$  et  $m_\infty$  représentent, respectivement, la masse du système à l'instant  $t$ , sa masse initiale et sa masse finale. Par construction,  $\alpha$  représente la fraction de transformation de la matière mobilisable lors de la réaction de décomposition, avec une variation entre 0, en début de réaction, et 1, en fin de réaction. D'où l'équation de vitesse établie :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{E.3})$$

### E.2 Aparté N°2

L'expression de  $k$  décrite dans cette partie, se base sur la théorie dite « cinétique des gaz parfaits » appliquée aux liquides en phase homogène et par extension aux réactions hétérogènes. Il est important de rappeler que les bases théoriques sont issues de la cinétique des réactions en milieu homogène. Il n'y a aucune raison de penser que des réactions de décomposition en phase solide, dans des milieux cristallins ou des chaînes de polymères où les réactions se produisent très majoritairement aux interfaces, obéissent à ce type de concept.

### E.3 Aparté N°3

L'approche isoconversionnelle en se basant sur les analyses thermogravimétriques, repose sur l'exploitation de plusieurs courbes de perte de masse à des vitesses de chauffe différentes, pour un taux de conversion  $\alpha$  identique. Dépendamment des hypothèses établies, les méthodes

isoconversionnelles développées par (COATS et al., 1964), (OZAWA, 1965), (FLYNN et al., 1966), (FRIEDMAN, 1964) et (AKAHIRA et al., 1971) amènent à plusieurs formules de corrélation permettant de déterminer les paramètres cinétiques ( $A$ ,  $E$  et  $f(\alpha)$ ).

Des améliorations de ces méthodes ont été développées notamment avec les approches de (VYAZOVKIN et al., 1996), et plus récemment (SBIRRAZZUOLI, 2013). L'expression générale de  $k(T)$  est conservée et les paramètres  $A$  et  $E$  peuvent être dépendant de l'état du système et son avancement  $\alpha$ . Ces méthodes sont considérées comme « model-free » vu qu'aucune fonction de conversion n'est préétablie, on considère alors la réaction de décomposition comme une unique réaction globale dont les paramètres cinétiques sont susceptibles de varier continuellement.



## Annexe F

### Nomenclature des essais de recyclage sur pilote

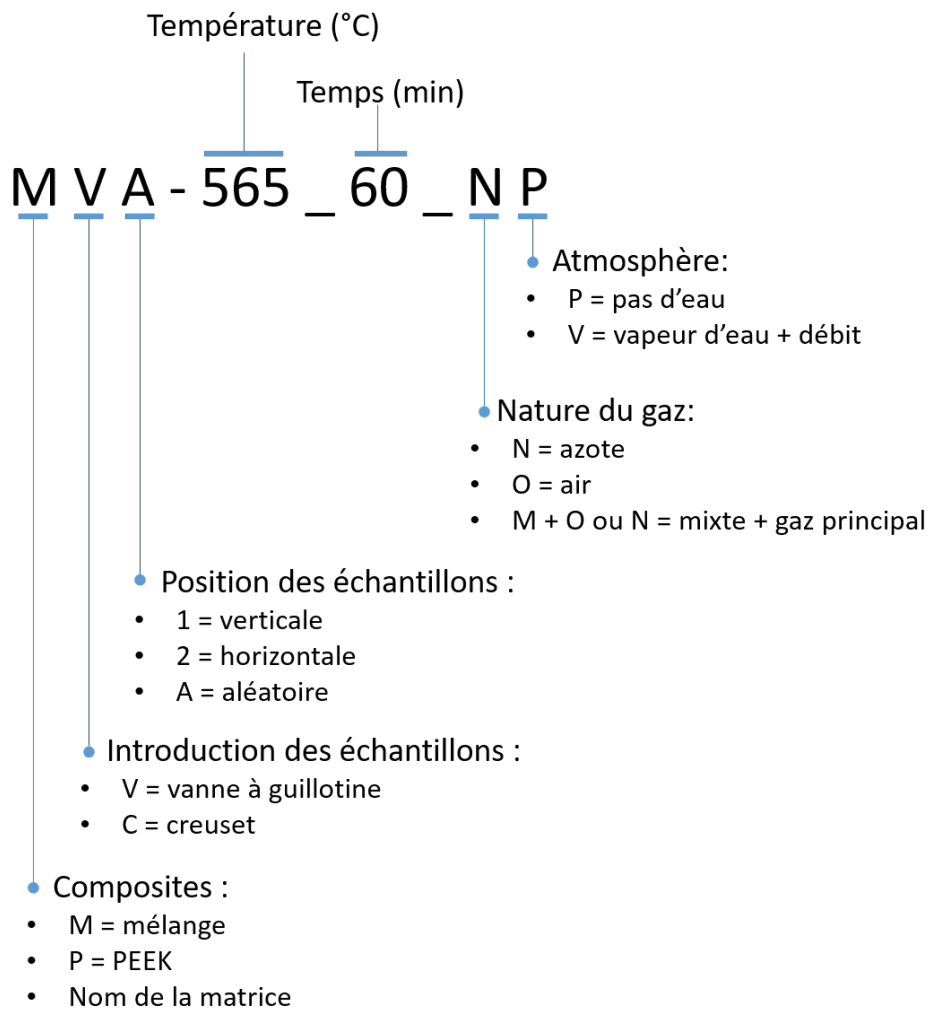


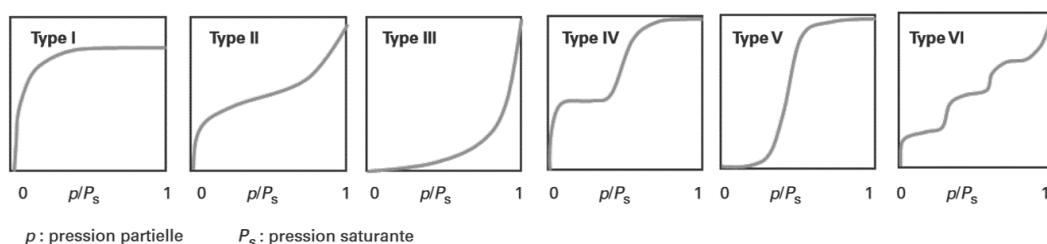
Figure F.1



# Annexe G

## Théorie BET

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. La classification des isothermes est donnée par l'IUPAC (SING, 1985) (Figure G.1).



**Figure G.1** – Classification des isothermes d'adsorption observés pour les systèmes d'adsorption gazeux

Les isothermes rencontrés lors de cette thèse sont de type II ou III. Les isothermes de type II sont très répandus pour des matériaux non poreux ou macroporeux. L'adsorption est réalisée à la surface du matériaux par un mécanisme multicouche (SUN et al., 2016). Au-delà d'environ 80 % HR, l'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit condensée en une phase continue dans les microcapillaires du matériau. Les isothermes de type III correspondent également à des matériaux non poreux ou macroporeux mais avec de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). Il n'y a pas de formation de monocouche identifiable. Les molécules adsorbées sont regroupées autour des sites de surface les plus favorables (« clusters ») (THOMMES et al., 2015).

Des modèles capables d'exploiter les isothermes déterminées expérimentalement ont été élaborés dès le début du vingtième siècle. Les deux principales théories sont celle de Langmuir et celle de Brunauer Emmett et Teller (BET). La théorie BET est dérivée de celle de Langmuir et est la plus employée pour l'analyse d'isothermes et le calcul des surfaces.

L'équation transformée BET s'écrit sous sa forme linéaire :

$$\frac{p/p_0}{n^a (1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left( \frac{C - 1}{n_m^a C} \right) \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (\text{G.1})$$

Avec :  $n_m^a$  la quantité d'adsorbat en  $\text{mol g}^{-1}$  nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire,  $p$  et  $p_0$  respectivement la pression à l'équilibre et la pression

de vapeur saturante,  $C$  la constante liée à l'énergie molaire d'adsorption de la première couche.

La constante  $C$  permet de confirmer l'application de la théorie BET, plus sa valeur est grande plus les interactions surface/adsorbat sont fortes. Elle est définie par :

$$C = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT} \quad (\text{G.2})$$

Avec :  $E_1$  et  $E_L$  respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat,  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz parfaits.

La surface spécifique BET en  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  peut être calculée par la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{n_m^a}{m_s} N_a \sigma_m \quad (\text{G.3})$$

Avec :  $m_s$  la masse de l'adsorbant,  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $\sigma_m$  l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une monocouche.

Il est généralement admis que la valeur de la constante  $C$  donne une indication sur le type isotherme d'adsorption (THOMMES et al., 2015). Un modèle multicouche de type II est considéré quand la constante  $C \gg 1$ , plus précisément dans le domaine de valeur  $3 < C < 1000$ . Lorsque  $C < 2$ , l'isotherme est de type III ou V, et dans ce cas la méthode BET est peu recommandée.

# Annexe H

## Données relatives à l'ACV

### H.1 Limites du système détaillées de l'ACV des composites hybrides

- **Matières premières** : certaines matières premières proviendront d'études spécifiques, tandis que d'autres seront prises de manière générique dans la base de données. Pour les matériaux spécifiques, les transports ne seront pas pris en compte.
- **Fabrication** : que ce soit de manière générique, ou spécifique, l'ensemble des éléments inclus dans les différentes étapes de fabrication sera pris en compte. Seule la conception des machines sera exclue, à l'exception du PRITHERM. En effet, ce dernier étant un pilote, sa fabrication va avoir un impact significatif sur l'analyse et ne peut donc pas être exclue.
- **Transports** : à l'exception de l'omission présente dans la partie « matières premières », tous les transports seront pris en compte. Néanmoins, les emballages liés à ceux-ci ne seront pas pris en compte.
- **Utilisation** : aucune application de ces matériaux n'est encore pensée, la phase d'utilisation n'est donc pas prise en compte.
- **Fin de vie** : la fin de vie prendra en compte l'incinération et l'enfouissement, conformément aux hypothèses visibles ci-dessous et résumées en Figure H.1.

### H.2 Hypothèse du champ de l'étude

#### Matières premières

- Données sur fabrication de fibre de carbone issues de Griffing et Overcash (2010) ;
- Composite unidirectionnel PA6 et fibres de carbone affiliées fabriqué à Abidos (usine Toray) ;
- Déchet composite unidirectionnel PA6 issu des chutes de production ;
- Fibres de jute produites et tissées dans la région de São Paulo ;
- Polybond 3029 avec 1,6 % Acide maléique (données fournisseur) ;
- Démoulant modélisé par la donnée générique du lubrifiant.

Élément	Exclu du périmètre	Justification
<b>Matières premières (MP)</b>		
Polybond 3029	Transport des MP	Absence d'informations
Préforme fibres de jute	Production au Brésil	Donnée non présente dans la base de données
Fibre de carbone	Transport des MP	Absence d'informations
PEHD	Fabrication spécifique	Prise de la donnée générique du logiciel
<b>Fabrication</b>		
Étuvage	Fabrication machine	Règle de coupure : <1% en masse, énergie, toxicité
Thermocompression	Fabrication machine	Règle de coupure : <1% en masse, énergie, toxicité
Pesée	Tout	Règle de coupure : <1% en masse, énergie, toxicité
<b>Transport</b>		
Tout	emballages de transport	Absence d'informations
<b>Utilisation</b>		
Tout	Consommation	Inexistante
<b>Fin de vie</b>		
Scénario de fin de vie	Recyclage	Inexistant
<b>Autre</b>		
Infrastructure	tout	Règle de coupure : <1% en masse, énergie, toxicité

Figure H.1

### Fabrication

- Mise en forme des rCFs négligée (action manuelle) ;
- Conception de l'étuve et de la machine de thermocompression négligées ;
- Consommation des machines basée sur leur puissance maximum ;
- Données des consommations liées à la vapo-thermolyse estimées ;
- Durée de vie du PRITHERM estimée ;
- Émissions en sortie et matériaux nécessaire à la fabrication du PRITHERM issues de l'ACV de A.Nunes.

### Transports

- Emballages liés aux transports négligés ;
- Trajets maritimes estimés par <https://www.marinetraffic.com>.

### Usage

- Pas d'usage industriel défini, étape négligée.

### Fin de vie

- Matériaux composites en fin de vie considérés comme des DIB (déchet industriel banal) ;
- Scénario de fin de vie réalisé à partir des chiffres de l'ADEME sur la destination des déchets non dangereux issus de l'industrie (équivalent DIB).

## H.3 Inventaire

### Données semi-spécifiques

Procédé de vapo-thermolyse								
Entrants	Quantité	Unité	Consommations	Quantité	Unité	Sortants	Quantité	Unité
Carbostamp	1	kg	Élec. Réacteur	161,1	kWh	Fibre de Carbone recyclée (rCF)	575,5	g
Azote (N2)	12,5	kg	Élec. Vap. Eau	92,4	kWh	Gaz non condensés (Gaz)	110,4	g
Eau	1,5	kg	Élec. Refroidissement	35,8	kWh	Dioxyde de carbone	53,65	g
Acier Inoxydable	0,9134	kg				Monoxyde de carbone	35,77	g
Aluminium	0,0385	kg				Ethane	1,88	g
Laine de roche	0,00962	kg				Ethène	3,2	g
Verre	0,024	kg				Hydrogène	10,93	g
						Méthane	0,11	g
						Propène	4,86	g
						Gaz condensés (liquide)	314,1	g
						Pyridine	4,58	g
						Cyclopentanone	7,42	g
						5-Cyano-1-pentene	8,78	g
						2,4-dimethyl-1,5-Hexadiene	4,94	g
						8-Azabicyclo [3.2.1] octane	5,16	g
						Decahydroquinoline	6,07	g
						1-ethenyl-2-pyrrodonone	13,88	g
						Caprolactame	263,27	g

Préparation des échantillons (étuve) Scénario 1								
Entrants	Quantité	Unité	Consommations	Quantité	Unité	Sortants	Quantité	Unité
Polybond 3029	16	g	Électricité	1,97	kWh	Polybond 3039	16	g
PEHD	64	g				PEHD	64	g
Préforme de fibres de jute	23,33	g				Préforme de fibres de jute	22	g
<b>Total</b>	<b>103,33</b>	<b>g</b>				<b>Total</b>	<b>102</b>	<b>g</b>
Préparation des échantillons (étuve) Scénario 2								
Polybond 3029	16	g	Électricité	1,97	kWh	Polybond 3039	16	g
PEHD	64	g				PEHD	64	g
rCF	3,83	g				rCF	3,83	g
Préforme de fibres de jute	16,86	g				Préforme de fibres de jute	15,9	g
<b>Total</b>	<b>100,69</b>	<b>g</b>				<b>Total</b>	<b>99,73</b>	<b>g</b>
Préparation des échantillons (étuve) Scénario 3								
Polybond 3029	16	g	Électricité	1,97	kWh	Polybond 3039	16	g
PEHD	64	g				PEHD	64	g
rCF	18	g				rCF	18	g
<b>Total</b>	<b>98</b>	<b>g</b>				<b>Total</b>	<b>98</b>	<b>g</b>

Thermocompression composite Scénario 1								
Entrants	Quantité	Unité	Consommations	Quantité	Unité	Sortants	Quantité	Unité
Polybond 3029	16	g	Électricité	1,31	kWh	Composite hybride	92,95	g
PEHD	22	g	Démoulant	6	g	Chutes	9,05	g
Préforme de fibres de jute	64	g				<b>Total</b>	<b>102</b>	<b>g</b>
<b>Total</b>	<b>102</b>	<b>g</b>						
Thermocompression composite Scénario 2								
Polybond 3029	16	g	Électricité	1,31	kWh	Composite hybride	91,08	g
Préforme de fibres de jute	15,9	g	Démoulant	6	g	Chute	8,65	g
PEHD	64	g				<b>Total</b>	<b>99,73</b>	<b>g</b>
rCF	3,83	g						
<b>Total</b>	<b>99,73</b>	<b>g</b>						
Thermocompression composite Scénario 3								
Polybond 3029	16	g	Électricité	1,31	kWh	Composite hybride	89,27	g
PEHD	64	g	Démoulant	6	g	Chute	8,73	g
rCF	18	g				<b>Total</b>	<b>98</b>	<b>g</b>
<b>Total</b>	<b>98</b>	<b>g</b>						

## Annexes

Transport Carbostamp						
Numéro	Produit affilié	Départ	Arrivé	Transport	Distance	Unité
T1	PA6	Indianapolis	Boston	Camion 16-32t	1540	km
		Boston	Bordeaux	Bateau cargo	6050	km
		Bordeaux	Abidos	Camion 16-32t	230	km
T2	Carbostamp	Abidos	Albi	Camion 3,5-7,5t	300	km

Transport Scénario 1, 2 et 3 (pas de transport rCF)						
Numéro	Produit affilié	Départ	Arrivé	Transport	Distance	Unité
T1	Polybond 3029	Waldkraiburg	Albi	Camion 3,5-7,5t	1352	km
T2	Mat jute	São Paulo	Santos	Camion 7,5-16t	100	km
		Santos	Marseille	Bateau cargo	9571	km
		Marseille	Albi	Camion 3,5-7,5t	366	km
T3	PEHD	Francfort	Albi	Camion 3,5-7,5t	1 141	km
T4	Composite à l'enfouissement	Albi	Narbonne	Camion 3,5-7,5t	248,4	km
T5	Composite à l'incinération	Albi	Bessières	Camion 3,5-7,5t	57,4	km

## Données génériques

Fabrication Fibre de Carbone (Griffing et Overcash (2010), Song et al. (2009))								
Entrants	Quantité	Unité	Consommations	Quantité	Unité	Sortants	Quantité	Unité
Résine époxy	0,01	kg	Électricité	79,4	kWh	Acide sulfurique (H2SO4)	0,0199	kg
Azote (N2)	10	kg				Ethane	1,01E-05	kg
Eau (H2O)	2,88	kg				Ammoniac	0,00116	kg
Acide Sulfurique	0,02	kg				Cyanure d'hydrogène (HCN)	0,0157	kg
Polyacrylonitrile	1,82	kg				Monoxyde de Carbone (CO)	0,00324	kg
						Dioxyde de carbone (CO2)	1,013	kg
						Fibre de Carbone	1	kg
Fabrication Carbostamp UD Tape								
Entrants	Quantité	Unité				Sortants	Quantité	Unité
PA6	0,4245	kg				Carbostamp UD Tape	1	kg
CF	0,5755	kg						
Fabrication du polybond 3029								
Entrants	Quantité	Unité				Sortants	Quantité	Unité
PEHD	0,984	kg				Polybond 3029	1	kg
Anhydride maléique	0,016	kg						
Fabrication Fibre de jute								
Entrants	Quantité	Unité				Sortants	Quantité	Unité
Fil de jute		1 kg				mat de fibres de jute	1	kg



## H.4 Évaluation de la qualité des données

Matrice WEIDEMA								
Scénario 2	Quantité	Unité	Fiabilité	Exhaustivité	Corrélation temporelle	Corrélation géographique	Corrélation technologique	taille de l'échantillon
Polybond 3029	16	g	1	5	1	2	1	5
PEHD	64	g	1	5	1	2	1	5
Fibre de carbone recyclée	3,83	g	1	5	1	2	1	5
Préforme fibres de jute	16,86	g	1	5	1	3	1	5
Électricité (étuve)	1,97	kWh	2	5	1	1	1	5
Électricité (thermocpression)	1,31	kWh	2	5	1	1	1	5
Démoulant	6	g	1	5	1	2	1	5
Transport Polybond 3029	1352	km	3	5	1	4	-	5
Transport PEHD	1 141	km	3	5	1	4	-	5
Transport composite à l'incinération	248,4	km	3	5	1	4	-	5
Transport composite à l'enfouissement	57,4	km	3	5	1	4	-	5

Exemple de notation					
Score de qualité	1	2	3	4	5
Fiabilité	Données vérifiées basées sur des mesures	Données vérifiées partiellement basées sur des hypothèses ou données non vérifiées basées sur des mesures	Données non vérifiées partiellement basées sur des hypothèses	Estimation qualifiée (par exemple par un expert industriel)	Estimation non qualifiée

## H.5 Choix des indicateurs et de la méthode de calcul

- **Potentiel de réchauffement climatique (kg CO<sub>2</sub> équivalent)** : Cet indicateur mesure l'influence de tous les éléments du cycle de vie sur le changement climatique. Pour cela, il est donné à chaque substance, émise dans l'air et contributrice de cet impact, un facteur comparatif à l'impact du CO<sub>2</sub>.
- **Consommation de ressources non renouvelables (kg Sb équivalent)** : Cet indicateur calcule simplement la consommation de ressources non renouvelables, comme le zinc, ou le pétrole, le charbon. La valeur est en masse équivalente d'antimoine, dont les quantités au niveau mondial sont connues.
- **Appauvrissement de la couche d'ozone (kg CFC-11 équivalent)** : Il reprend le même principe que l'indicateur sur le changement climatique. En effet, on lie à chaque substance émise dans l'air un facteur de comparaison de son impact avec celui du trichlorofluorométhane. Or ici, au lieu de s'intéresser aux effets sur le changement climatique de ces gaz, on s'intéresse à leur capacité de destruction de la couche d'ozone. Ce phénomène permet aux rayons UV de passer dans notre atmosphère, et par conséquent augmente le risque de cancer sur les êtres vivants.
- **Acidification (mol. H<sup>+</sup> équivalent)** : Il prend en compte l'acidification terrestre et de l'eau douce. Ce phénomène provient généralement de la pollution causée par l'activité humaine. Pour chaque substance impactante, on estime le nombre d'ions hydrogène H<sup>+</sup> équivalent. Ces ions sont impliqués dans la baisse du pH et donc de l'acidification du milieu.
- **Eutrophisation de l'eau douce (kg P équivalent)** : Le terme eutrophisation décrit le fait qu'un milieu subit une accumulation de nutriments, principalement de types azotés et phosphorés, mais aussi de matières organiques. Cela implique un déséquilibre du milieu, pouvant provoquer un changement de ses espèces, comme par exemple une prolifération d'algues. Un décuplement des bactéries peut aussi intervenir, réduisant fortement le niveau d'oxygène dans l'eau. Pour calculer cet indicateur, chaque substance dispose d'un facteur influant, rapporté au phosphore.
- **Utilisation des sols (kg C déficit)** : Pour cet indicateur, 5 facteurs sont pris en compte :
  - La résistance à l'érosion ;
  - La filtration mécanique ;
  - La filtration physico-chimique ;
  - La régénération des nappes phréatiques ;
  - La production biotique (milieu relatif au vivant).
- **Toxicité humaine et les effets cancérigènes (CTUh)** : Cet indicateur permet d'évaluer le potentiel toxique de chaque substance sur la santé humaine. L'unité (CTUh), signifiant « unité comparative de toxicité pour l'humain », regroupe un nombre très important de facteurs. De par sa complexité, cet indicateur perd en fiabilité et il est donc important de prendre cela en compte lors de l'interprétation des résultats de l'ACV.

Tous ces indicateurs sont disponibles dans la méthode de calcul réalisée par le JRC de la commission européenne. La version utilisée est la version « ILCD 2011 Midpoint », publiée en 2012.

# Table des figures

1	Demande globale des CFRPs par secteur en 2018 (JEC Composites, 2019) . . .	5
2	Marché des CFRPs de 2013 à 2020 (Grand View Research, 2016) . . . . .	6
1.1	Structure des polymères thermoplastiques et thermodurcissables (après réticulation) . . . . .	11
1.2	Classification des thermoplastiques selon leur température d'utilisation . . . .	11
1.3	Architecture des renforts fibreux . . . . .	12
1.4	Interface entre les renforts et la matrice (Bergeret et al., 2006) . . . . .	14
1.5	Mécanismes à l'interface : (a) couplage chimique, (b) enchevêtrement moléculaire, (c) attraction électrostatique et (d) adhésion mécanique . . . . .	14
1.6	(a) Zone transcristalline dans un composite lin/PP isostatique (5 kV × 200) (Quan et al., 2005) (b) Zone transcristalline dans un composite carbone/PP (Thomas, C., 2011) . . . . .	15
1.7	a) Moulage par injection (RTM) et b) Moulage par compression (Berbain et al., 1997) . . . . .	16
1.8	Procédé de mise en œuvre par pultrusion . . . . .	17
1.9	Principe de fabrication des fibres de carbone ex-PAN (Dupupet, 2008) . . . .	18
1.10	Unité de graphite représentant la direction préférentielle des feuillets de graphène selon l'axe de la fibre dans fibre ex PAN et fibre ex brai de mésophase (MP) (J. L. Figueiredo et al., 2012) . . . . .	19
1.11	Microstructure typique des fibres ex-brai commerciales (section transverse)(Huang, 2009) . . . . .	19
1.12	(a) Image MEB de la section d'une fibre de carbone ex-PAN (5 kV × 15000) et représentation de sa microstructure (b) Image MEB d'une fibre ex-brai (5 kV × 8500) (Naito et al., 2010) . . . . .	20
1.13	Représentation des défauts d'une fibre de carbone ex-PAN (Raphael et al., 2018)	21
1.14	Structure d'une fibre végétale (du macro au micro) et de la fibre élémentaire	24
1.15	Alcools présents sur l'unité de répétition de la cellulose . . . . .	26
1.16	Structure chimique partielle de la cellulose (Pérez, S., 2000) . . . . .	26
1.17	Arrangement d'une paroi cellulaire végétale macro à nano (Thomas et al., 2011)	27

1.18 (a) Suspension aqueuse de MFC à 2 % en poids d'eucalyptus prétraité par voie enzymatique (b) Microscopie Electronique en Transmission de MFC issue de fibre opuntia ficus-indica (80 kV) (Dufresne, 2013) . . . . .	27
1.19 Équation chimique de la réaction d'hydrolyse de la cellobiose . . . . .	28
1.20 (a) Suspension aqueuse de NCC 2 % (b) Microscopie Electronique en Transmission de NCC en suspension issue de ramie (80 kV) (Habibi et al., 2008) . . . . .	28
1.21 Exemples de modifications de surface de la nanocellulose . . . . .	29
1.22 Principales configurations des composites hybrides (a) intercouche, (b) intra-couche ou (c) fibre par fibre . . . . .	30
1.23 Définition de l'effet hybride (a) pour un composite hybride à fibres LE/HE à ratio 50/50, amélioration de la déformation apparente à rupture des fibres LE. (b) déviation de la loi des mélanges. (Swolfs et al., 2014) . . . . .	31
1.24 Représentation schématique du développement de la rupture dans un composite unidirectionnel non hybride (Swolfs et al., 2014) . . . . .	32
1.25 Propriétés de différents renforts, potentiel des composites hybrides et hybrides à fibres de carbone recyclées (rCF) . . . . .	34
1.26 Image MEB des surfaces de rupture de composites verre/chanvre, à gauche est visible le phénomène de pull-out (trous noirs) (10 kV × 200, × 500) (Panthapulakkal et al., 2007) . . . . .	34
1.27 Hiérarchie de la gestion des déchets selon l'article L.541 du code de l'environnement, application aux composites . . . . .	37
1.28 Cycle de vie d'un composite . . . . .	37
1.29 Etapes du recyclage mécanique des composites à matrice organique . . . . .	38
1.30 Informations sur la dégradation thermique de plusieurs polymères, mesures réalisées par ATG en atmosphère inerte à une vitesse de chauffe de 10 °C min <sup>-1</sup> , char produit exprimé en pourcentage massique (Goodship, 2010) . . . . .	39
1.31 Voies potentielles de remise en forme des fibres de carbone recyclées, (FV la fraction volumique de renfort au sein du composite) . . . . .	43
1.32 Motif de répétition du PEEK . . . . .	44
1.33 (a) ATG du PEEK sous N <sub>2</sub> à différentes vitesses de chauffe, (b) ATG du PEEK en isotherme sous N <sub>2</sub> à différents paliers de température (Kenny et al., 1995) . . . . .	45
1.34 ATG du PEEK sous air à 10 L min <sup>-1</sup> (Kenny et al., 1995) . . . . .	46
2.1 Schéma du Pilote de Recherche Instrumenté de THERMolyse (PRITHERM) . . . . .	51
2.2 Profil expérimental d'un essai en vapo-thermolyse de composite . . . . .	52
2.3 Formule chimique du Diglycidyl éther de bisphénol A (époxy) . . . . .	53
2.4 Unité répétitive du Polyamide 6 et Polyamide 12 . . . . .	54
2.5 Unité répétitive du Poly Ether Imide . . . . .	54
2.6 Unité répétitive du Poly Sulfure de Phénylène . . . . .	55
2.7 Unité répétitive du Poly Ether Ether Cétone . . . . .	55
2.8 Schéma récapitulatif des composites étudiés . . . . .	57

2.9	Interprétation théorique du taux $y_m$ . . . . .	60
2.10	Schéma de l'éprouvette de l'essai de traction sur monofilament . . . . .	61
2.11	Association des deux renforts (tissus de jute et rCF) pour la formulation du composite hybride à matrice PA6 . . . . .	66
2.12	Séquence d'empilement du composite jute et du composite hybride rCF/jute . . . . .	67
2.13	Dimensions des éprouvettes de traction à talons . . . . .	68
2.14	Dispositif d'essai de flexion 3 points et dimensions des éprouvettes de flexion . . . . .	69
2.15	Courbes types de la contrainte en flexion $\sigma_f$ par rapport à la déformation en flexion $\varepsilon_f$ et la flèche $s$ (extrait de l'ISO 178). Courbe a : éprouvette avec rupture avant le seuil d'écoulement. Courbe b : éprouvette présentant un maximum puis une rupture avant la flèche conventionnelle $s_c$ . Courbe c : éprouvette ne présentant ni maximum ni rupture avant la flèche conventionnelle $s_c$ . . . . .	69
3.1	Spectre IRTF des différents composites . . . . .	73
3.2	ATG des différents composites en conditions de vapo-thermolyse ( $N_2$ , 50 % HR) . . . . .	75
3.3	DTG de la décomposition du composite PEEK aux différentes vitesses de chauffe . . . . .	79
3.4	Calcul de l'énergie d'activation en pyrolyse et vapo-thermolyse du composite PEEK par la méthode Kissinger . . . . .	79
3.5	Courbes issues de l'analyse thermogravimétrique du polymère PEEK, des fibres de carbone et du composite PEEK sous azote sec et humide à $5^\circ C \text{ min}^{-1}$ (a) courbe TG (b) courbe DTG . . . . .	81
3.6	Courbes issues de l'analyse thermogravimétrique du polymère PEEK, des fibres de carbone et du composite PEEK sous air sec et humide à $5^\circ C \text{ min}^{-1}$ (a) courbe TG (b) courbe DTG . . . . .	83
3.7	Perte de masse du composite PEEK pour les différents isothermes, sous azote . . . . .	86
3.8	Courbes TG- DSC du composite PEEK et du polymère PEEK après isotherme d'une heure à $600^\circ C$ sous azote . . . . .	86
3.9	Courbe TG-DSC du composite PEEK et du polymère PEEK après isotherme d'une heure à $580^\circ C$ , sous azote et air . . . . .	86
4.1	Positionnement des composites au sein du creuset. Pour rappel, les composites PA6, PA12 et PPS ont une réaction de dégradation de type endothermique . . . . .	92
4.2	Composite pour l'essai MVA-565_60_NP (ou MVAP) introduit dans la vanne à guillotine avant recyclage . . . . .	96
4.3	Solide résiduel récupéré à la fin de l'essai MVA-565_60_NP (MVAP). Essai de pyrolyse avec un palier d'une heure à $565^\circ C$ et introduction des échantillons par la vanne guillotine . . . . .	96
4.4	Morphologie des fibres référence T300 et T700 désensimées ( $8 \text{ kV} \times 3200$ ) . . . . .	98
4.5	Morphologie des solides sortants de l'essai MVAP (Sikadur 30; PA6; PA12; PEI; PPS; PEEK). Essai de pyrolyse, palier à $565^\circ C$ d'une heure avec introduction des échantillons par la vanne guillotine ( $8 \text{ kV} \times 3200, \times 400$ ) . . . . .	99

4.6	Morphologie des fibres extractibles des essais MC1P sans vapeur d'eau et MC1V avec vapeur d'eau (Sikadur 30; PA6; PA12). Essai de pyrolyse et vapo-thermolyse, palier à 565 °C d'une heure avec introduction des échantillons dans le creuset (15 kV × 2500) . . . . .	100
4.7	Comparaison des densités des fibres extraites des composites Sikadur 30, PA6 et PA12 pour les quatre essais de mélange . . . . .	102
4.8	Contrainte moyenne à la rupture encadrée aux intervalles de confiance à 95 % des fibres extraites des composites Sikadur 30, PA6 et PA12, traités en mélanges	106
4.9	Diagramme de Weibull des fibres référence T700 et T300 . . . . .	108
4.10	Diagramme de Weibull des fibres recyclées des composites Sikadur 30, PA6 et PA12 pour les essais de mélange a) MVAP, b) MC1P, c) MC1V et d) MC2V	109
5.1	Composite PEEK avant recyclage sous azote (à gauche) et le solide sortant associé récupéré dans le creuset (à droite) . . . . .	113
5.2	Zones de prélèvement des fibres récupérées après traitement sous air . . . . .	117
5.3	Fibres T300 vierges et désensimées observées au MEB de table (15 kV × 4000)	118
5.4	Image MEB des fibres recyclées issues de l'essai POP sous air (15 kV × 1500, × 2500)	118
5.5	Image MEB des fibres recyclées issues de l'essai POV50 sous air et vapeur d'eau à un débit de 50 g h <sup>-1</sup> (15 kV × 1500, × 2500) . . . . .	119
5.6	Image MEB des fibres recyclées issues de l'essai POV100 sous air et vapeur d'eau à un débit de 100 g h <sup>-1</sup> (15 kV × 1500, × 2500) . . . . .	120
5.7	Spectre EDS de la fibre T300 désensimée . . . . .	121
5.8	Spectre EDS des fibres recyclées issues des essais a) POP b) POV50 et c) POV100 . . . . .	122
5.9	Contrainte à la rupture encadrée par leur intervalle de confiance des essais POP, POV50 et POV100 selon la zone de prélèvement . . . . .	125
5.10	Diagramme de Weibull de la fibre vierge T300 . . . . .	126
5.11	Diagramme de Weibull des rCFs selon la zone de prélèvement des essais a) POP b) POV50 et c) POV100 . . . . .	126
5.12	ATG du solide sortant de l'essai PNP réalisé sous air à 5 °C min <sup>-1</sup> jusqu'à 1000 °C . . . . .	129
5.13	Résultats des essais de post-traitement de l'essai PNP . . . . .	129
5.14	Détail des couples temps/températures des essais de traitement mixte P60/15MN, P45/30MN et P75MO . . . . .	131
5.15	Surface des fibres issues de l'essai P60/15MN (15 kV × 1500) . . . . .	132
6.1	DSC des films de microfibrilles de cellulose non traitées (V_MFC) et oxydées au TEMPO (T_MFC) . . . . .	137
6.2	Schématisation de l'arrangement de fibres recyclées à partir de composite non tissé et localisation des prélèvements de mèches pour le revêtement aux MFCs	138
6.3	Spectre IRTF des films de microfibrilles de cellulose non traitées (V_MFC) et oxydées au TEMPO (T_MFC) . . . . .	139

6.4	Spectre IRTF fibres de carbones recyclées avant et après revêtement aux V_MFC et T_MFC à des concentrations de 2 % et 6 %. *Spectre de la fibre T700 vapo acquis avec optimisation du ratio de KBr. . . . .	140
6.5	Courbe de sorption/désorption des matériaux de référence et des fibres traitées aux V_MFC et T_MFC à des concentrations de 2 % . . . . .	141
6.6	Morphologie du revêtement de MFC; à gauche MFCs non traitées (V_MFC); à droites MFCs oxydées au TEMPO (T_MFC) (5 kV × 6000) . . . . .	142
6.7	Surfaces des fibres traitées par des V_MFC et T_MFC à des concentrations de 1,5 % et 2 % (5 kV × 1600, × 3200) . . . . .	143
6.8	Contraintes à la rupture des fibres de carbone recyclées à différentes concentrations de MFCs . . . . .	146
6.9	Diagramme de Weibull des prélèvements de fibres T700 recyclées par vapo-thermolyse . . . . .	146
6.10	Diagramme de Weibull des fibres traitées aux MFCs à des concentration de 1,3% à 2% . . . . .	147
6.11	Diagramme de Weibull des fibres traitées aux MFCs à des concentration de 6% à 8% . . . . .	147
6.12	Profil de coupe du composite jute/PA6 et composite rCF-jute/PA6 (15 kV × 50, × 400, × 2500) . . . . .	150
6.13	Courbes contrainte-déformation des 5 éprouvettes de traction du composite jute/PA6 (ligne pointillée) et du composite rCF-jute/PA6 (ligne continue) . . . . .	151
6.14	Localisation et profil de rupture du composite (a) jute/PA6 et du composite (b)rCF-jute/PA6 . . . . .	151
6.15	Courbes contrainte-déformation des 5 éprouvettes de flexion du composite jute/PA6 (ligne pointillée) et du composite rCF-jute/PA6 (ligne continue) . . . . .	152
6.16	Profil des éprouvettes après flexion du composite jute/PA6 et du composite rCF-jute/PA6 . . . . .	153
6.17	Scénarios d'ACV envisagés en fonction du taux de renfort des composites formulés . . . . .	159
6.18	Diagramme des flux du composite hybride (scénario 2) . . . . .	160
6.19	Graphique récapitulatif des impacts du scénario 2 . . . . .	161
6.20	Graphique récapitulatif des impacts de la rCF dans le scénario 2 . . . . .	161
6.21	Comparaison des composites 100 % jute (Scénario1), hybride (Scénario 2) et 100 % rCF (Scénario 3). Valeur exprimée en proportion du scénario le plus impactant pour chaque indicateur. . . . .	162
A.1	Pilote de Recherche Instrumenté de THERMolyse (PRITHERM) . . . . .	174
A.2	Machine de traction pour essais sur monofilaments et sur mèche . . . . .	174
C.1	. . . . .	189
D.1	Aspect des fibres de carbone recyclées issues du composite unidirectionnel PA6	192
D.2	Protocole de mise en forme des rCFs adapté du <i>Wetlaid Process</i> . . . . .	192

D.3	Préformes fibreuses (a) issues du Wetlaid Procees (b) Méthode manuelle . . .	192
D.4	(a)Moule de traction $250 \times 130 \times 3$ mm (b) Presse hydraulique à plateaux chauffants Marconi MA098 A/E . . . . .	193
D.5	Séquence des composites à matrice PEHD . . . . .	193
D.6	Séquence des composites à matrice PP . . . . .	194
D.7	Comparaison des différentes formulations composites, contrainte à rupture en fonction du taux de chaque renfort. . . . .	195
F.1	. . . . .	199
G.1	Classification des isothermes d'adsorption observés pour les systèmes d'ad- sorption gazeux . . . . .	201
H.1	. . . . .	204



# Liste des tableaux

1.1	Comparaison des différentes fibres de renforcement (Caramaro, 2005) (Baley, 2013) . . . . .	13
1.2	Comparaison fibres naturelles et fibres synthétiques, (*)comprenant la culture du lin (Shah, 2013) . . . . .	33
1.3	Exemples d'études sur des hybrides fibres naturelles/fibres de carbone (*)contrainte à la rupture en traction des composites CN 100% fibres naturelles, CH hybride, CC 100% fibres de carbone . . . . .	35
1.4	Avantages et inconvénients des différentes technologies de recyclage présentées	42
1.5	Produits issus de la dégradation thermique du PEEK (Tsai et al., 1997) . . . .	45
2.1	composition de la résine Sikadur 30 . . . . .	53
2.2	Propriétés des fibres de carbone T300 et T700 . . . . .	56
3.1	Taux de matrice théorique et réel au sein des composites . . . . .	74
3.2	Comportement thermique des composites et des fibres de carbone référence en conditions de vapo-thermolyse . . . . .	75
3.3	Récapitulatif des données thermogravimétriques du composite PEEK, du polymère PEEK et des fibres de carbone . . . . .	80
3.4	Détails des réactions des fibres de carbone, du polymère PEEK et du composite PEEK sous azote sec . . . . .	84
3.5	Détails des réactions des fibres de carbone, du polymère PEEK et du composite PEEK sous air sec . . . . .	84
3.6	Détails des analyses thermiques en mode isotherme réalisées en azote humide et (*)sous air pour un palier d'une heure . . . . .	85
4.1	Essais sur les composites PA12, PPS et PEI testés individuellement à conditions sévères, introduction des échantillons par la vanne guillotine en distribution aléatoire . . . . .	91
4.2	Rendement des essais de pyrolyse en conditions sévères appliqués individuellement au composite PA12, PPS et PEI . . . . .	91
4.3	Détails des essais de recyclage d'un mélange de composite hétérogène d'une masse totale d'échantillon de 120 g . . . . .	93
4.4	Perte de masse et pourcentage de dégradation de la matrice des essais de mélange . . . . .	95

---

4.5	Influence des paramètres sur la dégradation de la matrice; (+) dégradation plus importante (-) ralentissement de la dégradation . . . . .	97
4.6	Diamètres mesurés des fibres extraites des composites Sikadur 30, PA6 et PA12 pour les quatre essais de mélange . . . . .	101
4.7	Densités mesurées des fibres extraites des composites Sikadur 30, PA6 et PA12 pour les quatre essais de mélange. . . . .	103
4.8	Résultats des essais de traction sur monofilament et paramètres statistiques associés des fibres extraites des composites Sikadur 30, PA6 et PA12, traités en mélanges . . . . .	105
4.9	Paramètres de Weibull obtenus par les essais de traction sur monofilament des fibres issues des composites Sikadur 30, PA6 et PA12 . . . . .	107
5.1	Détails des conditions de la campagne d'essais sur l'influence de l'atmosphère. Pour l'ensemble des essais, la température est de 550 °C et le temps de palier de 45 min . . . . .	113
5.2	Rendement des essais sur le composite PEEK à différentes conditions d'atmosphère . . . . .	113
5.3	Détails des conditions des tests complémentaires en présence de vapeur d'eau	115
5.4	Rendement des essais sur l'effet du débit de vapeur d'eau sur le composite PEEK . . . . .	115
5.5	Masses volumiques de la fibre T300 vierge et des fibres recyclées issues des essais en atmosphère oxydante POP, POV50 et POV100 . . . . .	117
5.6	Diamètres de la fibre T300 et des fibres recyclées issues des essais POP, POV50 et POV100 déterminés par analyse d'image . . . . .	123
5.7	Résultats des essais de traction sur monofilament et paramètres statistiques associés des fibres récupérées des essais POP, POV50 et POV100 . . . . .	124
5.8	Paramètres de Weibull obtenus des tests de traction sur monofilaments des essais POP, POV50 et POV100 . . . . .	125
5.9	Paramètres opératoires des traitements du composite PEEK sous atmosphère mixte, insertion verticale dans le creuset et débit de gaz de 10 L min <sup>-1</sup> . . . .	130
5.10	Rendement des essais à atmosphère mixte P60/15MN, P75MO et P45/30MN	131
5.11	Propriété des fibres issues de l'essai P60/15MN en zone de prélèvement 1 . .	132
6.1	Détails des concentrations de MFCs déposées suivant le type de prélèvement des fibres de carbone recyclées . . . . .	138
6.2	Données extraites des isothermes de sorption-désorption de vapeur d'eau à 20 °C par la méthode BET . . . . .	142
6.3	Propriétés mécaniques de la fibre T700 référence avant et après vapo-thermolyse du composite PA6 . . . . .	145
6.4	Propriétés mécaniques des fibres traitées aux microfibrilles de cellulose vierge et oxydées au TEMPO . . . . .	145
6.5	Densités théoriques et mesurées des composites jute/PA6 et rCF-jute/PA6 et leurs taux de porosité associés. . . . .	149

6.6	Propriétés mécaniques issues de l'essai de traction uniaxiale sur les composites jute/PA6 et rCF-jute/PA6 . . . . .	151
6.7	Propriétés mécaniques issues de l'essai de flexion 3 points sur les composites jute/PA6 et rCF-jute/PA6 . . . . .	153
6.8	Comparaison des propriétés mécaniques en traction et flexion du composite rCF-jute/PA6 par rapport à la littérature (*)résultats mécaniques présentés pour deux sens de sollicitation . . . . .	154
6.9	Détail des conditions opératoires du premier et second recyclage et leurs taux de dégradation de matrice à la fin de l'essai. Débit d'azote fixé à $5 \text{ L min}^{-1}$ (*) dégradation des fibres de jute déduites . . . . .	156
6.10	Densité et propriétés mécaniques des fibres issues du premier et second recyclage (*) résultats issus de la thèse de Oliveira Nunes, A. . . . .	157
6.11	ACV de chaque scénario, sans harmonisation par rapport à l'unité fonctionnelle	163
D.1	Détail des formulations composites (*) UD : orientation unidirectionnelle . . .	194
D.2	Résultats des essais de tractions des composites formulés . . . . .	195



# Bibliographie

- (Abd El-baky, 2017) M. A. Abd El-baky. “[Evaluation of Mechanical Properties of Jute/Glass/Carbon Fibers Reinforced Hybrid Composites](#)”. In: *Fibers and Polymers* 18.12 (déc. 2017), p. 2417-2432 (cf. p. 154).
- (ADEME, 2014) ADEME. *Guide Méthodologique Du Développement Des Stratégies Régionales d'économie Circulaire En France*. 2014 (cf. p. 165).
- (Sun et al., 2016) L.-M. Sun, F. Meunier, N. Brodu et M.-H. Manero. “[Adsorption Aspects théoriques](#)”. In: *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide* base documentaire : TIB332DUO.ref. article : j2730 (2016). fre. eprint: [basedocumentaire:TIB332DUO](#). (cf. p. 201).
- (Akahira et al., 1971) T. Akahira et T. Sunose. “Method of Determining Activation Deterioration Constant of Electrical Insulating Materials ». Chiab Institute Technology”. In: *Res Rep Chiba Inst Technol* 16 (1971), p. 22-31 (cf. p. 198).
- (Alpert, 2012) N. L. Alpert. *Ir: Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*. Place of publication not identified: Springer, 2012 (cf. p. 72).
- (Alvarez et al., 2004) V. Alvarez et A. Vázquez. “[Thermal Degradation of Cellulose Derivatives/Starch Blends and Sisal Fibre Biocomposites](#)”. In: *Polymer Degradation and Stability* 84.1 (2004), p. 13-21 (cf. p. 25).
- (Ashworth et al., 2016) S. Ashworth, J. Rongong, P. Wilson et J. Meredith. “[Mechanical and Damping Properties of Resin Transfer Moulded Jute-Carbon Hybrid Composites](#)”. In: *Composites Part B: Engineering* 105 (nov. 2016), p. 60-66 (cf. p. 35, 154).
- (Aslan et al., 2018) M. Aslan, M. Tufan et T. Küçükömeroğlu. “[Tribological and Mechanical Performance of Sisal-Filled Waste Carbon and Glass Fibre Hybrid Composites](#)”. In: *Composites Part B: Engineering* 140 (mai 2018), p. 241-249 (cf. p. 35).
- (Aucher, 2009) J. Aucher. “Etude Comparative Du Comportement Composites à Matrice Thermoplastique Ou Thermodurcissable”. Institut National des Sciences Appliquées de Rouen (INSA Rouen), 2009. 220 p. (cf. p. 10).
- (Azubuike et al., 2012) C. P. Azubuike et A. O. Okhamafe. “[Physicochemical, Spectroscopic and Thermal Properties of Microcrystalline Cellulose Derived from Corn Cobs](#)”. In: *International Journal Of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 1.1 (2012), p. 9 (cf. p. 139).
- (Baley, 2013) C. Baley. « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites ». In: *Techniques de l'ingénieur Matériaux | Plastiques et composites* (2013), p. 25 (cf. p. 13, 23, 25, 33).
- (Bascom et al., 1987) W. Bascom, L. Drzal et L. R. Center. *The Surface Properties of Carbon Fibers and Their Adhesion to Organic Polymers*. Defense Technical Information Center, 1987 (cf. p. 20).
- (Berbain et al., 1997) F. Berbain et A. Chevalier. « Mise en œuvre des composites - Méthodes et matériels ». In: *Techniques de l'ingénieur Matériaux | Plastiques et composites* (1997), p. 37 (cf. p. 16).

- (Bergeret et al., 2006) A. Bergeret et P. Krawczak. « Liaison renfort/matrice - Définition et caractérisation ». In: *Techniques de l'ingénieur Matériaux | Plastiques et composites* (2006), p. 27 (cf. p. 13-15).
- (Block et al., 2019) C. Block, A. Ephraïm, E. Weiss-Hortala, D. P. Minh, A. Nzihou et C. Vandecasteele. “Co-Pyrogasification of Plastics and Biomass, a Review”. In: *Waste and Biomass Valorization* 10.3 (mars 2019), p. 483-509 (cf. p. 92).
- (Bondeson et al., s. d.) D. Bondeson et K. Oksman. “Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites”. en. In: (), p. 15 (cf. p. 28).
- (Boroujeni et al., 2014) A. Boroujeni, M. Tehrani, A. Nelson et M. Al-Haik. “Hybrid Carbon Nanotube–Carbon Fiber Composites with Improved in-Plane Mechanical Properties”. In: *Composites Part B: Engineering* 66 (nov. 2014), p. 475-483 (cf. p. 29).
- (Bos et al., 2006) H. L. Bos, J. Müssig et M. J. van den Oever. “Mechanical Properties of Short-Flax-Fibre Reinforced Compounds”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37.10 (2006), p. 1591-1604 (cf. p. 23).
- (Boulanghien, M., 2014) Boulanghien, M. « Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse ». Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, 2014. 222 p. (cf. p. 7, 175).
- (Bourban, 2004) P.-E. Bourban, éd. *Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés*. 1. éd. Traité des matériaux 15. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2004. 233 p. (cf. p. 10, 12).
- (Bouzouita, S., 2011) Bouzouita, S. « Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel ». Ecole Centrale de Lyon, 2011. 193 p. (cf. p. 13, 15).
- (Caramaro, 2005) L. Caramaro. « Fibres et fils à usage technique ». In: *Techniques de l'ingénieur Matériaux | Plastiques et composites* (2005), p. 18 (cf. p. 13).
- (Carnevale, P., 2014) Carnevale, P. “Fibre-Matrix Interfaces in Thermoplastic Composites A Meso-Level Approach”. 2014. 210 p. (cf. p. 14).
- (Carpier et al., 2019) Y. Carpièr, B. Vieille, N. Delpouve et E. Dargent. “Isothermal and Anisothermal Decomposition of Carbon Fibres Polyphenylene Sulfide Composites for Fire Behavior Analysis”. In: *Fire Safety Journal* 109 (oct. 2019), p. 102868 (cf. p. 74).
- (Célineo et al., 2014) A. Célineo, S. Fréour, F. Jacquemin et P. Casari. “The Hygroscopic Behavior of Plant Fibers: A Review”. In: *Frontiers in Chemistry* 1 (2014) (cf. p. 24).
- (César et al., 2015) N. R. César, M. A. Pereira-da-Silva, V. R. Botaro et A. J. De Menezes. “Cellulose Nanocrystals from Natural Fiber of the Macrophyte *Typha Domingensis*: Extraction and Characterization”. In: *Cellulose* 22.1 (fév. 2015), p. 449-460 (cf. p. 28).
- (Chaabani, C., 2017) Chaabani, C. « Composites à fibres de carbone : récupération des fibres de carbone par solvolysé hydrothermale. Impact sur la qualité des fibres et valorisation de la phase liquide ». IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, 2017. 216 p. (cf. p. 41).
- (Chand, 2000) S. Chand. “Review Carbon Fibers for Composites”. In: *Journal of Materials Science* 35.6 (2000), p. 1303-1313 (cf. p. 17, 22).
- (Cicala et al., s. d.) G. Cicala, A. D. L. Rosa, A. Latteri, R. Banatao et S. Pastine. “The Use of Recyclable Epoxy and Hybrid Lay up for Biocomposites: Technical and LCA Evaluation”. In: (), p. 10 (cf. p. 162).
- (Coats et al., 1964) A. W. Coats et J. P. Redfern. “Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data”. In: *Nature* 201.4914 (jan. 1964), p. 68-69 (cf. p. 198).
- (Comité Recyclage Composites France, 2017) Comité Recyclage Composites France. *Guide Du Recyclage Des Composites*. 2017 (cf. p. 5, 36, 38).
- (Das et al., 2016) S. Das, J. Warren, D. West et S. M. Schexnayder. *Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis*. ORNL/SR–2016/100, 1333049. 1<sup>er</sup> mai 2016, ORNL/SR-2016/100, 1333049 (cf. p. 18).

- (Delmas, 2010) J.-F. Delmas. *Introduction au calcul des probabilités et à la statistique*. Paris: Les Presses de l'ENSTA, 2010 (cf. p. 62).
- (Do Thi, V. V., 2006) Do Thi, V. V. « Matériaux composites à fibres naturelles / polymère biodégradables ou non ». Université de Grenoble, 2006. 190 p. (cf. p. 26).
- (Dong et al., 2017) P. A. V. Dong, C. Azzaro-Pantel, M. Boix, L. Jacquemin et A.-L. Cadène. “A Bicriteria Optimisation Approach for Waste Management of Carbon Fibre Reinforced Polymers Used in Aerospace Applications: Application to the Case Study of France”. In: *Waste and Biomass Valorization* 8.6 (sept. 2017), p. 2187-2208 (cf. p. 7).
- (Dufresne, 2013) A. Dufresne. “Nanocellulose: A New Ageless Bionanomaterial”. In: *Materials Today* 16.6 (2013), p. 220-227 (cf. p. 27, 28).
- (Dufresne, 2015) A. Dufresne. « Nanomatériaux cellulosiques ». In: (2015), p. 23 (cf. p. 28).
- (Dupupet, 2008) G. Dupupet. « Fibres de carbone ». In: *Techniques de l'ingénieur Matériaux | Plastiques et composites* (2008), p. 22 (cf. p. 18, 21-23).
- (Faulstich de Paiva et al., 2006) J. M. Faulstich de Paiva et E. Frollini. “Unmodified and Modified Surface Sisal Fibers as Reinforcement of Phenolic and Lignophenolic Matrices Composites: Thermal Analyses of Fibers and Composites”. en. In: *Macromolecular Materials and Engineering* 291.4 (avr. 2006), p. 405-417 (cf. p. 25).
- (Fernández et al., 2018) A. Fernández, C. S. Lopes, C. González et F. A. López. “Characterization of Carbon Fibers Recovered by Pyrolysis of Cured Prepregs and Their Reuse in New Composites”. In: *Recent Developments in the Field of Carbon Fibers*. Sous la dir. R. Khanna et R. Cayumil. InTech, 25 juill. 2018 (cf. p. 17, 84).
- (J. L. Figueiredo et al., 2012) J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker et K. J. Huttinger. *Carbon Fibers Filaments and Composites*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012 (cf. p. 19, 20, 22).
- (J. Figueiredo et al., 1999) J. Figueiredo, M. Pereira, M. Freitas et J. Órfão. “Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons”. In: *Carbon* 37.9 (1999), p. 1379-1389 (cf. p. 116).
- (Flynn et al., 1966) J. H. Flynn et L. A. Wall. “General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers”. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry* 70A.6 (nov. 1966), p. 487 (cf. p. 198).
- (Friedman, 1964) H. Friedman. “Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic”. In: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 6 (1964), p. 183-195 (cf. p. 198).
- (Fukuzumi et al., 2009) H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto et A. Isogai. “Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation”. In: *Biomacromolecules* 10.1 (12 jan. 2009), p. 162-165 (cf. p. 137).
- (Fuqua, Michael A. et al., 2012) Fuqua, Michael A., S. Huo et C. A. Ulven. “Natural Fiber Reinforced Composites”. In: *Polymer Reviews* 52.3 (2012), p. 259-320 (cf. p. 23).
- (Giorgini et al., 2020) L. Giorgini, T. Benelli, G. Brancolini et L. Mazzocchetti. “Recycling of Carbon Fiber Reinforced Composites Waste to Close Their Life Cycle in a Cradle-to-Cradle Approach”. In: *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (juin 2020), p. 100368 (cf. p. 136).
- (Giraud, I., 2011) Giraud, I. « Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone ». Université Toulouse III -Paul Sabatier, 2011. 123 p. (cf. p. 14, 23).
- (Goodship, 2010) V. Goodship, éd. *Management, Recycling and Reuse of Waste Composites*. Oxford : Boca Raton: Woodhead Pub. ; Published in North America by CRC, 2010. 613 p. (cf. p. 36, 39, 40, 43).
- (Grand View Research, 2016) Grand View Research. *Carbon Fiber Reinforced Plastic Market*. 2016 (cf. p. 5, 6).

- (Grisel et al., 2004) L. Grisel, P. Osset et Association française de normalisation. *L'analyse du cycle de vie d'un produit ou d'un service: applications et mise en pratique*. Saint-Denis-La Plaine: AFNOR, 2004 (cf. p. 157).
- (Grzanka, 2014) R. Grzanka. "The Greening of Carbon Fibre". In: *Reinforced Plastics* 58.3 (mai 2014), p. 44-46 (cf. p. 6).
- (Guigon et al., 1986) M. Guigon et A. Oberlin. "Heat-Treatment of High Tensile Strength PAN-Based Carbon Fibres: Microtexture, Structure and Mechanical Properties". In: *Composites Science and Technology* 27.1 (1986), p. 1-23 (cf. p. 18).
- (Guimarães et al., 2015) M. Guimarães, V. R. Botaro, K. M. Novack, W. P. Flauzino Neto, L. M. Mendes et G. H. D. Tonoli. "Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites". In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 15.9 (1<sup>er</sup> sept. 2015), p. 6751-6768 (cf. p. 27).
- (G. Guo et al., 2018) G. Guo, J. C. Chen et G. Gong. "Injection Molding of Polypropylene Hybrid Composites Reinforced with Carbon Fiber and Wood Fiber". In: *Polymer Composites* 39.9 (sept. 2018), p. 3329-3335 (cf. p. 35).
- (X. Guo et al., 2018) X. Guo, L. Liu, Y. Hu et Y. Wu. "Water Vapor Sorption Properties of TEMPO Oxidized and Sulfuric Acid Treated Cellulose Nanocrystal Films". In: *Carbohydrate Polymers* 197 (oct. 2018), p. 524-530 (cf. p. 140).
- (Gupta et al., 2004) A. Gupta, R. Singhal et A. K. Nagpal. "Reactive Blends of Epoxy Resin (DGEBA) Crosslinked by Anionically Polymerized Polycaprolactam: Process of Epoxy Cure and Kinetics of Decomposition". In: *Journal of Applied Polymer Science* 92.2 (15 avr. 2004), p. 687-697 (cf. p. 73).
- (Habibi et al., 2008) Y. Habibi, A.-L. Goffin, N. Schiltz, E. Duquesne, P. Dubois et A. Dufresne. "Bionanocomposites Based on Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)-Grafted Cellulose Nanocrystals by Ring-Opening Polymerization". In: *Journal of Materials Chemistry* 18.41 (2008), p. 5002 (cf. p. 28).
- (Hagnell et al., 2019) M. Hagnell et M. Åkermo. "The Economic and Mechanical Potential of Closed Loop Material Usage and Recycling of Fibre-Reinforced Composite Materials". In: *Journal of Cleaner Production* 223 (juin 2019), p. 957-968 (cf. p. 157).
- (Harikrishnan et al., 2018) R. Harikrishnan, P. M. Mohite et C. S. Upadhyay. "Generalized Weibull Model-Based Statistical Tensile Strength of Carbon Fibres". In: *Archive of Applied Mechanics* 88.9 (sept. 2018), p. 1617-1636 (cf. p. 63, 107).
- (Hay et al., 1987) J. Hay et D. Kemmish. "Thermal Decomposition of Poly(Aryl Ether Ketones)". In: *Polymer* 28.12 (nov. 1987), p. 2047-2051 (cf. p. 82).
- (Hayashi, 1972) T. Hayashi. "On the Improvement of Mechanical Properties of Composites by Hybrid Composition," in: Proc. 8th Int. Reinf. Plas. Conf. 1972 (cf. p. 30).
- (Huang, 2009) X. Huang. "Fabrication and Properties of Carbon Fibers". In: *Materials* 2.4 (16 déc. 2009), p. 2369-2403 (cf. p. 17, 19).
- (Ibrahim et al., 2018) I. Ibrahim, S. Sarip, N. A. Bani, M. H. Ibrahim et M. Z. Hassan. "The Weibull Probabilities Analysis on the Single Kenaf Fiber". In: 8th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology 2017 (NANO-SciTech 2017). Selangor, Malaysia, 2018, p. 020009 (cf. p. 63).
- (Islam et al., 2019) F. Islam, S. Joannès, A. Bunsell et L. Laiarinandrasana. "Adaptation of Weibull Analysis to Represent Strength Behaviour of Brittle Fibres". In: (2019), p. 7 (cf. p. 62).
- (Jacob John, Maya et al., 2014) Jacob John, Maya, Anandjiwala, Rajesh D. et Thomas, Sabu. "Hybrid Composites". In: *Carbon Fiber Composites* (2014) (cf. p. 30).
- (Jawaid et al., 2011) M. Jawaid et H. Abdul Khalil. "Cellulosic/Synthetic Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites: A Review". In: *Carbohydrate Polymers* 86.1 (août 2011), p. 1-18 (cf. p. 29).



- (JEC Composites, 2019) JEC Composites. “Overview of the Global Composite Market”. In: Special issue.1 (2019) (cf. p. 5, 7).
- (Jiang et al., 2016) G. Jiang et S. J. Pickering. “Structure–Property Relationship of Recycled Carbon Fibres Revealed by Pyrolysis Recycling Process”. In: *Journal of Materials Science* 51.4 (fév. 2016), p. 1949-1958 (cf. p. 133).
- (Jlassi, S., 2019) Jlassi, S. « Composites à fibres de carbone recyclées : variabilité des sources et optimisation des performances mécaniques ». IMT Mines Albi-Carmaux, 2019 (cf. p. 7, 154, 155, 175).
- (Joshi et al., 2004) S. Joshi, L. Drzal, A. Mohanty et S. Arora. “Are Natural Fiber Composites Environmentally Superior to Glass Fiber Reinforced Composites?” In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35.3 (mars 2004), p. 371-376 (cf. p. 162).
- (Kafi et al., 2013) A. Kafi, L. Henderson, L. Servinis, M. Huson, T. Gengenbach, J. Khoo, C. Garschke et B. Fox. “New surface treatments for low cost carbon fiber”. In: *International SAMPE Technical Conference* (jan. 2013), p. 456-469 (cf. p. 20).
- (Kalia et al., 2009) S. Kalia, B. Kaith et I. Kaur. “Pretreatments of Natural Fibers and Their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites-A Review”. In: *Polymer Engineering & Science* 49.7 (juill. 2009), p. 1253-1272 (cf. p. 25).
- (Kalitko, 2008) V. A. Kalitko. “Steam-Thermal Recycling of Tire Shreds: Calculation of the Rate of Explosion-Proof Feed of Steam”. In: *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 81.4 (juill. 2008), p. 781-786 (cf. p. 40).
- (Kalnin, 1982) I. L. Kalnin. “Flaws and Defects of Structural Carbon Fibers”. In: *Fracture of Composite Materials*. Sous la dir. G. C. Sih et V. P. Tamuzs. Dordrecht: Springer Netherlands, 1982, p. 465-475 (cf. p. 20, 21).
- (Kasiri et al., 2018) N. Kasiri et M. Fathi. “Production of Cellulose Nanocrystals from Pistachio Shells and Their Application for Stabilizing Pickering Emulsions”. In: *International Journal of Biological Macromolecules* 106 (jan. 2018), p. 1023-1031 (cf. p. 137).
- (Keith et al., 2016) M. J. Keith, G. Oliveux et G. A. Leeke. “Optimisation of solvolysis for recycling carbon fibre reinforced composites”. In: (2016), p. 8 (cf. p. 41).
- (Kenny et al., 1995) J. M. Kenny et L. Torre. “Degradation Kinetics of High-Performance Polymers and Their Composites”. In: *High-Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials*. Sous la dir. M. R. Tant, J. W. Connell et H. L. N. McManus. T. 603. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 13 oct. 1995, p. 140-154 (cf. p. 45, 46, 74, 80, 85).
- (Kissinger, 1957) H. E. Kissinger. “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis”. In: *Analytical Chemistry* 29.11 (nov. 1957), p. 1702-1706 (cf. p. 78).
- (Klemm et al., 2011) D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray et A. Dorris. “Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials”. In: *Angewandte Chemie International Edition* 50.24 (2011), p. 5438-5466 (cf. p. 27, 28).
- (Krawczak, 2011) P. Krawczak. « Recyclage des composites ». In: *Techniques de l'ingénieur Matériaux | Plastiques et composites* (2011), p. 25 (cf. p. 36, 38, 39, 41).
- (Kureemun et al., 2018) U. Kureemun, M. Ravandi, L. Tran, W. Teo, T. Tay et H. Lee. “Effects of Hybridization and Hybrid Fibre Dispersion on the Mechanical Properties of Woven Flax-Carbon Epoxy at Low Carbon Fibre Volume Fractions”. In: *Composites Part B: Engineering* 134 (fév. 2018), p. 28-38 (cf. p. 35, 67, 154).
- (Langston, 2016) T. Langston. “The Tensile Behavior of High-Strength Carbon Fibers”. In: *Microscopy and Microanalysis* 22.4 (août 2016), p. 841-844 (cf. p. 106).
- (Le Roux, J., 2003) Le Roux, J. « Modification des fibres cellulosiques amélioration des propriétés hydrophiles des pâtes bisulfites ». Université Bordeaux 1, 2003. 195 p. (cf. p. 25).

- (Loidl et al., 2007) D. Loidl, O. Paris, H. Rennhofer, M. Müller et H. Peterlik. “Skin-Core Structure and Bimodal Weibull Distribution of the Strength of Carbon Fibers”. In: *Carbon* 45.14 (nov. 2007), p. 2801-2805 (cf. p. 127).
- (Longana et al., 2016) M. L. Longana, N. Ong, H. Yu et K. D. Potter. “Multiple Closed Loop Recycling of Carbon Fibre Composites with the HiPerDiF (High Performance Discontinuous Fibre) Method”. In: *Composite Structures* 153 (oct. 2016), p. 271-277 (cf. p. 6, 43, 157).
- (López et al., 2013) F. A. López, O. Rodríguez, F. J. Alguacil, I. García-Díaz, T. A. Centeno, J. L. García-Fierro et C. González. “Recovery of Carbon Fibres by the Thermolysis and Gasification of Waste Prepreg”. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104 (nov. 2013), p. 675-683 (cf. p. 40).
- (Manders et al., 1981) P. W. Manders et M. G. Bader. “The Strength of Hybrid Glass/Carbon Fibre Composites: Part 1 Failure Strain Enhancement and Failure Mode”. In: *Journal of Materials Science* 16.8 (août 1981), p. 2233-2245 (cf. p. 31).
- (Marques et al., 2019) M. B. L. Marques, A. Carlos Costa Linhares, R. Gomes Vasconcelos et S. Rogério Marialva Alves. “Análise da produção nacional de juta (*Corchorus capsularis*) e a sua variação com o mercado internacional”. In: 2019 (cf. p. 66).
- (Matielli Rodrigues et al., 2014) G. G. Matielli Rodrigues, J. M. Faulstich de Paiva, J. Braga do Carmo et V. R. Botaro. “Recycling of Carbon Fibers Inserted in Composite of DGEBA Epoxy Matrix by Thermal Degradation”. In: *Polymer Degradation and Stability* 109 (nov. 2014), p. 50-58 (cf. p. 40).
- (Mazzocchetti et al., 2018) L. Mazzocchetti, T. Benelli, E. D’Angelo, C. Leonardi, G. Zattini et L. Giorgini. “Validation of Carbon Fibers Recycling by Pyro-Gasification: The Influence of Oxidation Conditions to Obtain Clean Fibers and Promote Fiber/Matrix Adhesion in Epoxy Composites”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 112 (sept. 2018), p. 504-514 (cf. p. 40).
- (Megiatto et al., 2008) J. D. Megiatto, C. G. Silva, D. S. Rosa et E. Frollini. “Sisal chemically modified with lignins: Correlation between fibers and phenolic composites properties”. In: *Polymer Degradation and Stability* 93.6 (2008), p. 1109-1121 (cf. p. 26).
- (Mhd Haniffa et al., 2017) M. A. C. Mhd Haniffa, Y. C. Ching, C. H. Chuah, K. Yong Ching, N. Nazri, L. C. Abdullah et L. Nai-Shang. “Effect of TEMPO-Oxidization and Rapid Cooling on Thermo-Structural Properties of Nanocellulose”. In: *Carbohydrate Polymers* 173 (oct. 2017), p. 91-99 (cf. p. 139).
- (Mohamed et al., 2017) M. Mohamed, J. Jaafar, A. Ismail, M. Othman et M. Rahman. “Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy”. In: *Membrane Characterization*. Elsevier, 2017, p. 3-29 (cf. p. 72).
- (Moulin, L., 2018) Moulin, L. « Vapothermolyse des pneus usagés. Valorisation du noir de carbone récupéré, relation procédé-produit ». IMT - École Nationale Supérieure des Mines d’Albi-Carmaux, 2018. 277 p. (cf. p. 175).
- (Naito et al., 2010) K. Naito, J.-M. Yang, Y. Xu et Y. Kagawa. “Enhancing the Thermal Conductivity of Polyacrylonitrile- and Pitch-Based Carbon Fibers by Grafting Carbon Nanotubes on Them”. In: *Carbon* 48.6 (2010), p. 1849-1857 (cf. p. 20).
- (Nam et al., 1992) J.-D. Nam et J. C. Seferis. “Generalized Composite Degradation Kinetics for Polymeric Systems under Isothermal and Nonisothermal Conditions”. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 30.5 (avr. 1992), p. 455-463 (cf. p. 79).
- (Naqvi et al., 2018) S. Naqvi, H. M. Prabhakara, E. Bramer, W. Dierkes, R. Akkerman et G. Brem. “A Critical Review on Recycling of End-of-Life Carbon Fibre/Glass Fibre Reinforced Composites Waste Using Pyrolysis towards a Circular Economy”. In: *Resources, Conservation and Recycling* 136 (sept. 2018), p. 118-129 (cf. p. 42, 155).
- (Newcomb, 2016) B. A. Newcomb. “Processing, Structure, and Properties of Carbon Fibers”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 91 (déc. 2016), p. 262-282 (cf. p. 18, 22, 127).

- (Nguyen, D.C., 2016) Nguyen, D.C. “Caractérisation de l’interface Fibre/Matrice. Application Aux Composites Polypropylène/Chanvre”. Université de Technologie de Troyes, 2016. 125 p. (cf. p. 13, 15).
- (Noorunnisa Khanam et al., 2010) P. Noorunnisa Khanam, H. P. S. Abdul Khalil, M. Jawaid, G. Ramachandra Reddy, C. Surya Narayana et S. Venkata Naidu. “Sisal/Carbon Fibre Reinforced Hybrid Composites: Tensile, Flexural and Chemical Resistance Properties”. In: *Journal of Polymers and the Environment* 18.4 (déc. 2010), p. 727-733 (cf. p. 35).
- (Nunna et al., 2017) S. Nunna, M. Naebe, N. Hameed, B. L. Fox et C. Creighton. “Evolution of Radial Heterogeneity in Polyacrylonitrile Fibres during Thermal Stabilization: An Overview”. In: *Polymer Degradation and Stability* 136 (fév. 2017), p. 20-30 (cf. p. 20).
- (Oh et al., 2016) S.-M. Oh, S.-M. Lee, D.-S. Kang et J.-S. Roh. “Microstructural Changes of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers (T300 and T700) Due to Isothermal Oxidation (1): Focusing on Morphological Changes Using Scanning Electron Microscopy”. In: *Carbon letters* 18 (30 avr. 2016), p. 18-23 (cf. p. 102, 123).
- (Oliveira Nunes, A., 2015) Oliveira Nunes, A. « Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé ». École Nationale Supérieure des Mines d’Albi-Carmaux, 2015. 289 p. (cf. p. 7, 40, 56, 76, 90, 94, 97, 99, 101, 113, 156, 157, 167, 175).
- (Oliveux et al., 2015) G. Oliveux, L. O. Dandy et G. A. Leeke. “Current Status of Recycling of Fibre Reinforced Polymers: Review of Technologies, Reuse and Resulting Properties”. In: *Progress in Materials Science* 72 (juill. 2015), p. 61-99 (cf. p. 37, 39, 41).
- (Ozawa, 1965) T. Ozawa. “A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data”. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38.11 (nov. 1965), p. 1881-1886 (cf. p. 198).
- (Padgett et al., 1995) W. J. Padgett, S. D. Durham et A. M. Mason. “Weibull Analysis of the Strength of Carbon Fibers Using Linear and Power Law Models for the Length Effect”. In: *Journal of Composite Materials* 29.14 (sept. 1995), p. 1873-1884 (cf. p. 63, 144).
- (Panthapulakkal et al., 2007) S. Panthapulakkal et M. Sain. “Injection-Molded Short Hemp Fiber/Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Hybrid Composites—Mechanical, Water Absorption and Thermal Properties”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 103.4 (15 fév. 2007), p. 2432-2441 (cf. p. 34).
- (Park et al., 2013) J.-M. Park, D.-J. Kwon, Z.-J. Wang, G.-Y. Gu et K. L. DeVries. “Effect of Thermal Treatment Temperatures on the Reinforcing and Interfacial Properties of Recycled Carbon Fiber–Phenolic Composites”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 47 (avr. 2013), p. 156-164 (cf. p. 90).
- (Park et al., 2006) J.-M. Park, S. T. Quang, B.-S. Hwang et K. L. DeVries. “Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission”. en. In: *Composites Science and Technology* 66.15 (déc. 2006), p. 2686-2699 (cf. p. 15).
- (Patel et al., 2011) P. Patel, T. R. Hull, R. E. Lyon, S. I. Stoliarov, R. N. Walters, S. Crowley et N. Safronava. “Investigation of the Thermal Decomposition and Flammability of PEEK and Its Carbon and Glass-Fibre Composites”. In: *Polymer Degradation and Stability* 96.1 (jan. 2011), p. 12-22 (cf. p. 45, 85, 132).
- (Patel et al., 2010) P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder et M. Percy. “Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) from a Review of Decomposition Studies”. In: *Polymer Degradation and Stability* 95.5 (mai 2010), p. 709-718 (cf. p. 44, 84).
- (Pérez, S., 2000) Pérez, S. *Structure et Morphologie de La Cellulose*. 2000 (cf. p. 24, 26).
- (Pickering, 2006) S. Pickering. “Recycling Technologies for Thermoset Composite Materials—Current Status”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37.8 (août 2006), p. 1206-1215 (cf. p. 40).

- (Pimenta et al., 2012) S. Pimenta et S. T. Pinho. “The Effect of Recycling on the Mechanical Response of Carbon Fibres and Their Composites”. In: *Composite Structures* 94.12 (déc. 2012), p. 3669-3684 (cf. p. 104).
- (Quan et al., 2005) H. Quan, Z.-M. Li, M.-B. Yang et R. Huang. “On Transcrystallinity in Semi-Crystalline Polymer Composites”. In: *Composites Science and Technology* 65.7-8 (juin 2005), p. 999-1021 (cf. p. 14, 15).
- (L. Radovic, 2001) L. Radovic. “Reactivity of Carbons and Graphites”. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, 2001, p. 975-984 (cf. p. 116).
- (L. R. Radovic, 2009) L. R. Radovic. “Active Sites in Graphene and the Mechanism of CO<sub>2</sub> Formation in Carbon Oxidation”. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.47 (2 déc. 2009), p. 17166-17175 (cf. p. 116).
- (L. R. Radovic et al., 2011a) L. R. Radovic, A. B. Silva-Tapia et F. Vallejos-Burgos. “Oxygen Migration on the Graphene Surface. 1. Origin of Epoxide Groups”. In: *Carbon* 49.13 (nov. 2011), p. 4218-4225 (cf. p. 116).
- (L. R. Radovic et al., 2011b) L. R. Radovic, A. Suarez, F. Vallejos-Burgos et J. O. Sofo. “Oxygen Migration on the Graphene Surface. 2. Thermochemistry of Basal-Plane Diffusion (Hopping)”. In: *Carbon* 49.13 (nov. 2011), p. 4226-4238 (cf. p. 116).
- (Ragoubi, 2010) Ragoubi, M. « Contribution à l’amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne ». Université Henri Poincaré Nancy 1, 2010. 200 p. (cf. p. 26).
- (Ramana et al., 2017) M. V. Ramana et S. Ramprasad. “Experimental Investigation on Jute/Carbon Fibre Reinforced Epoxy Based Hybrid Composites”. In: *Materials Today: Proceedings* 4.8 (2017), p. 8654-8664 (cf. p. 35, 154).
- (Raphael et al., 2018) N. Raphael, K. Namratha, B. Chandrashekar, K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, A. Smitha, S. Krishnaveni, C. Cheng et K. Byrappa. “Surface Modification and Grafting of Carbon Fibers: A Route to Better Interface”. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 64.3 (sept. 2018), p. 75-101 (cf. p. 21).
- (Reinhart et al., 1987) T. J. Reinhart et A. International, éd. *Engineered Materials Handbook: Composites*. 5. print. Engineered Materials Handbook prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee ; Vol. 1. Metals Park, Ohio: ASM International, 1987. 983 p. (cf. p. 12).
- (Ruland, 1967) W. Ruland. “X-Ray Studies on Preferred Orientation in Carbon Fibers”. In: *Journal of Applied Physics* 38.9 (août 1967), p. 3585-3589 (cf. p. 18).
- (Sánchez-Jiménez et al., 2008) P. E. Sánchez-Jiménez, J. M. Criado et L. A. Pérez-Maqueda. “Kissinger Kinetic Analysis of Data Obtained under Different Heating Schedules”. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 94.2 (nov. 2008), p. 427-432 (cf. p. 78).
- (Sathishkumar et al., 2014) T. Sathishkumar, S. Satheeshkumar et J. Naveen. “Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites – a Review”. In: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 33.13 (juill. 2014), p. 1258-1275 (cf. p. 158).
- (Sbirrazzuoli, 2013) N. Sbirrazzuoli. “Determination of Pre-Exponential Factors and of the Mathematical Functions  $f(\alpha)$  or  $G(\alpha)$  That Describe the Reaction Mechanism in a Model-Free Way”. In: *Thermochimica Acta* 564 (juill. 2013), p. 59-69 (cf. p. 198).
- (Schmiedel et al., 2014) I. Schmiedel, G. S. Barfuss, T. Nickel et L. Pfeufer. “Use of Visible Natural Fibres in Vehicle Interiors”. In: *ATZ worldwide* 116.6 (2014), p. 20-23 (cf. p. 33).
- (Shah, 2013) D. U. Shah. “Developing Plant Fibre Composites for Structural Applications by Optimising Composite Parameters: A Critical Review”. In: *Journal of Materials Science* 48.18 (sept. 2013), p. 6083-6107 (cf. p. 24, 33, 149).
- (Sing, 1985) K. S. W. Sing. “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984)”. In: *Pure and Applied Chemistry* 57.4 (1<sup>er</sup> jan. 1985), p. 603-619 (cf. p. 141, 201).

- (Suzuki et al., 2005) T. Suzuki et J. Takahashi. "Prediction of energy intensity of carbon fiber reinforced plastics for mass-produced passenger cars". In: (2005), p. 6 (cf. p. 6).
- (Swolfs et al., 2014) Y. Swolfs, L. Gorbatikh et I. Verpoest. "Fibre Hybridisation in Polymer Composites: A Review". In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 67 (déc. 2014), p. 181-200 (cf. p. 30-32).
- (Swolfs et al., 2016) Y. Swolfs, I. Verpoest et L. Gorbatikh. "Maximising the Hybrid Effect in Unidirectional Hybrid Composites". In: *Materials & Design* 93 (mars 2016), p. 39-45 (cf. p. 32).
- (Thomas et al., 2011) S. Thomas, S. A. Paul, L. A. Pothan et B. Deepa. "Natural Fibres: Structure, Properties and Applications". In: *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. Sous la dir. S. Kalia, B. S. Kaith et I. Kaur. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, p. 3-42 (cf. p. 23, 24, 27).
- (Thomas, C., 2011) Thomas, C. « Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone / matrice polyamide : application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type IV ». École nationale supérieure des mines de Paris, 2011. 250 p. (cf. p. 14, 15, 31).
- (Thomason, 2013) J. Thomason. "On the Application of Weibull Analysis to Experimentally Determined Single Fibre Strength Distributions". In: *Composites Science and Technology* 77 (mars 2013), p. 74-80 (cf. p. 108).
- (Thommes et al., 2015) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol et K. S. Sing. "Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)". In: *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (1<sup>er</sup> oct. 2015), p. 1051-1069 (cf. p. 201, 202).
- (2017). *Top Jute Producing Countries in the World*. 2017. URL: <https://www.worldatlas.com/articles/top-jute-producing-countries-in-the-world.html> (cf. p. 159).
- (Tsai et al., 1997) C. J. Tsai, L. H. Perng et Y. C. Ling. "A Study of Thermal Degradation of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone) Using Stepwise Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry". In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 11.18 (1997), p. 1987-1995 (cf. p. 45).
- (Uribe et al., 2017a) B. E. B. Uribe, E. M. S. Chiromito, A. J. F. Carvalho, R. Arenal et J. R. Tarpani. "TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers as Interfacial Strengtheners in Continuous-Fiber Reinforced Polymer Composites". In: *Materials & Design* 133 (5 nov. 2017), p. 340-348 (cf. p. 29, 36, 64).
- (Uribe et al., 2017b) B. E. B. Uribe, E. M. S. Chiromito, A. J. F. Carvalho et J. R. Tarpani. "Low-Cost, Environmentally Friendly Route for Producing CFRP Laminates with Microfibrillated Cellulose Interphase". In: *Express Polymer Letters* 11.1 (2017), p. 47-59 (cf. p. 155).
- (Villoutreix et al., 1998) J. Villoutreix et J.-D. Acetarin. « Polyétheréthercétone (PEEK) ». In: *Techniques de l'ingénieur* (1998), p. 17 (cf. p. 44, 46).
- (Vyazovkin et al., 1996) S. Vyazovkin et D. Dollimore. "Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids". In: *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 36.1 (jan. 1996), p. 42-45 (cf. p. 198).
- (M.-l. Wang et al., 2020) M.-l. Wang et W.-f. Bian. "The Relationship between the Mechanical Properties and Microstructures of Carbon Fibers". In: *New Carbon Materials* 35.1 (fév. 2020), p. 42-49 (cf. p. 102).
- (S. Wang et al., 2006) S. Wang, Z.-H. Chen, W.-J. Ma et Q.-S. Ma. "Influence of Heat Treatment on Physical-Chemical Properties of PAN-Based Carbon Fiber". In: *Ceramics International* 32.3 (jan. 2006), p. 291-295 (cf. p. 22, 82, 84).



- (WindEurope, 2020) WindEurope. *Accelerating Wind Turbine Blade Circularity*. 2020 (cf. p. 6).
- (Xu et al., 2019) Y. Xu, Y. Yang, R. Shen, T. Parker, Y. Zhang, Z. Wang et Q. Wang. “[Thermal Behavior and Kinetics Study of Carbon/Epoxy Resin Composites](#)”. In: *Polymer Composites* 40.12 (déc. 2019), p. 4530-4546 (cf. p. 78).
- (F. Yao et al., 1991) F. Yao, J. Zheng, M. Qi, W. Wang et Z. Qi. “[The Thermal Decomposition Kinetics of Poly\(Ether-Ether-Ketone\) \(PEEK\) and Its Carbon Fiber Composite](#)”. In: *Thermochimica Acta* 183 (juill. 1991), p. 91-97 (cf. p. 80, 85).
- (J. Yao et al., 2008) J. Yao, W. Yu et D. Pan. “[Tensile Strength and Its Variation of PAN-Based Carbon Fibers. III. Weak-Link Analysis](#)”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 110.6 (15 déc. 2008), p. 3778-3784 (cf. p. 62).
- (Ye, S.Y., 2012) Ye, S.Y. « Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse ». Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2012. 228 p. (cf. p. 7, 40, 52, 56, 76, 101, 113, 157, 175).
- (Yuan et al., 2012) H. Yuan, C. Wang, S. Zhang et X. Lin. “[Effect of surface modification on carbon fiber and its reinforced phenolic matrix composite](#)”. en. In: *Applied Surface Science* 259 (oct. 2012), p. 288-293 (cf. p. 20).
- (Zhandarov, 2005) S. Zhandarov. “[Characterization of Fiber/Matrix Interface Strength: Applicability of Different Tests, Approaches and Parameters](#)”. In: *Composites Science and Technology* 65.1 (jan. 2005), p. 149-160 (cf. p. 13).
- (Zhang, Jing, 2012) Zhang, Jing. “Différents Traitements de Surface Des Fibres de Carbone et Leur Influence Sur Les Propriétés à l’interface Dans Les Composites Fibres de Carbone/Résine Époxyde”. Ecole centrale des arts et manufactures (Centrale Paris), 2012. 153 p. (cf. p. 23).
- (Zhu et al., 2015) F. Zhu, Q. Feng, Y. Xu, R. Liu et K. Li. “[Kinetics of pyrolysis of ramie fabric wastes from thermogravimetric data](#)”. en. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 119.1 (jan. 2015), p. 651-657 (cf. p. 78).
- (Zimmerman et al., 1995) D. A. Zimmerman, J. L. Koenig et H. Ishida. “[Infrared Spectroscopic Analysis of Poly\(p-Phenylene Sulfide\)](#)”. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 51.13 (nov. 1995), p. 2397-2409 (cf. p. 72).
- (Zimmermann et al., 2010) T. Zimmermann, N. Bordeanu et E. Strub. “[Properties of Nanofibrillated Cellulose from Different Raw Materials and Its Reinforcement Potential](#)”. In: *Carbohydrate Polymers* 79.4 (17 mars 2010), p. 1086-1093 (cf. p. 64).
- (Zuwu Tang et al., 2017) Zuwu Tang, Wenyan Li, Xinxing Lin, He Xiao, Qingxian Miao, Liulian Huang, Lihui Chen et Hui Wu. “[TEMPO-Oxidized Cellulose with High Degree of Oxidation](#)”. In: *Polymers* 9.12 (6 sept. 2017), p. 421 (cf. p. 139).



## Résumé

### **Traitement thermique de recyclage appliqué aux composites carbone/PEEK et aux mélanges de composites renforcés carbone. Solutions alternatives de valorisation des fibres recyclées**

Les composites renforcés à fibres de carbone (CRFC) sont des matériaux de haute technicité appliqués à de nombreux domaines, du sport à l'aéronautique. Cette dernière décennie a vu leur demande croître continuellement, générant en conséquence une augmentation du volume de déchets. Incités par les directives Européennes sur la gestion des déchets, des traitements thermiques de recyclage industriel ont été développés afin de récupérer les fibres de carbone issues des CFRFC, principalement à matrice thermodurcissable. Actuellement, les CFRFC en développement et/ou de dernières générations, utilisent des matrices thermostables telles que le Poly Ether Ether Cétone (PEEK). Une partie des travaux de thèse consiste à étudier la faisabilité de recyclage de ce composite thermostable, seul et en mélange avec d'autres types de composites à matrice thermodurcissable et thermoplastique. Un pilote semi-industriel a été employé sous atmosphères inerte (pyrolyse) et réactives (vapo-thermolyses et air). Les premiers résultats sur des mélanges ont montré que sous atmosphère inerte la récupération des fibres de carbone issues des matrices thermostables est quasi impossible. A l'inverse, les essais sur les composites PEEK en atmosphères oxydantes permettent l'extraction de la fibre mais induisent des modifications morphologiques et chimiques de la surface ainsi qu'une réduction de la résistance en traction. Les travaux de thèse se focalisent également sur des solutions alternatives de valorisation des fibres de carbone recyclées. Ces fibres ont été recouvertes de nanocellulose en tant qu'agent d'ensimage, en vue de leur réutilisation dans de nouvelles formulations. La perte de propriétés mécaniques induite par le recyclage a été partiellement compensée par ce traitement de surface. Des fibres recyclées ont également été incorporées dans un composite à renfort naturel de jute et matrice PA6 dans le but de créer un composite hybride offrant des propriétés équilibrées en termes de résistance, prix et impact écologique.

MOTS-CLÉS : Composites renforcés à fibre de carbone, Recyclage, Matrice Poly Ether Ether Ketone, Valorisation des fibres recyclées, Composite hybride, Renforts naturels

---

## Abstract

### **Recycling thermal treatment applied to PEEK/carbon composites and carbon reinforced composite mixture. New approach on recycled carbon fiber valorization**

Carbon Fiber Reinforced Composites (CFRC) are high technical materials applied in various fields from sports to aeronautics. During the last decade, the demand of CFRC has extend significantly resulting in increasing the volume of composite waste generated each year. Incited by European directives, thermal recycling treatments have been developed at industrial scale to recover carbon fibers, mostly from thermosetting composites. Nowadays CFRP in development used thermoresistant resins such as Poly Ether Ether Ketone (PEEK). Part of this work is to study the recycling feasibility of this type of CFRP alone and mixed with thermosetting and thermoplastics matrix based composites. Semi-industrial pilot was used in inert (pyrolysis) and reactive (steam-thermolysis, oxydation) atmosphere conditions. First results of mixture perform in nitrogen have revealed that inert atmosphere cannot allow the recovery of carbon fibers from thermoresistant resins. On the contrary trials on PEEK in oxydative atmospheres enable the extraction of fiber, but induce morphological and chemical modifications and tensile strength reduction. New approach on the recycled carbon fiber valorization have also been studied. These fibers have been coated by nanocellulose as sizing agent for their reuse in new composite formulations. Mechanical properties loss induce by recycling have been offset thank to this surface treatment. Recycled fibers was also incorporate in jute/PA6 composite to create a hybrid composite with balance properties in terms of strength, price and environmental impact.

KEYWORDS: Carbon Fiber Reinforced Composites, Recycling, Poly Ether Ether Ketone matrix, Recovered carbon fiber valorization, Hybrid composite, Natural fillers