



**HAL**  
open science

# Etude du comportement mécanique et de la tenue en service de composites recyclables pour application nautique

Haithem Bel Haj Frej

► **To cite this version:**

Haithem Bel Haj Frej. Etude du comportement mécanique et de la tenue en service de composites recyclables pour application nautique. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2020. Français. NNT: 2020EMAL0008 . tel-03461570

**HAL Id: tel-03461570**

**<https://theses.hal.science/tel-03461570>**

Submitted on 1 Dec 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.

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES D'ALÈS (IMT MINES ALÈS)

En Mécanique et Génie Civil

École doctorale I2S – Information, Structures, Systèmes  
Portée par l'Université de Montpellier

Unité de recherche UMR5508 LMGC - Equipe DMS

## Étude du comportement mécanique et de la tenue en service de composites recyclables pour application nautique

Présentée par Haithem BEL HAJ FREJ  
Le 15 décembre 2020

Sous la direction de Patrick IENNY

Devant le jury composé de

Jean-François CHAILAN, Professeur, Université de Toulon

Rezak AYAD, Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne

Valérie MASSARDIER-NAGEOTTE, Maître de conférences, INSA de Lyon

Bruno FAYOLLE, Professeur, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Peter DAVIES, Ingénieur de recherche HDR, IFREMER

Patrick IENNY, Professeur, IMT Mines Alès

Didier PERRIN, Professeur, IMT Mines Alès

Romain LÉGER, Maître-Assistant, IMT Mines Alès

Pierre GERARD, Ingénieur R&D, ARKEMA

Président du jury

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Co-Encadrant

Co-Encadrant

Invité



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER





# REMERCIEMENTS

C'est parce que toute aventure a une fin, et que la fin de toute aventure marque le début d'une nouvelle, je me permets aujourd'hui d'adresser mes remerciements les plus sincères à l'issue de la rédaction de ce manuscrit, fruit d'un travail de trois années, pleines de bonne humeur et de motivation, même si parfois l'exercice n'était pas du tout évident. Durant cette thèse, j'ai eu la chance de rencontrer plusieurs personnes qui m'ont aidé, écouté, soulevé et soutenu. Je tiens alors, à travers ces lignes, à exprimer ma reconnaissance pour leur contribution scientifique et personnelle au cours de cette thèse.

Mes premiers remerciements vont à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail et mon manuscrit. Je remercie Jean-François Chailan d'avoir accepté de rapporter mes travaux et de me faire profiter de son expertise à travers ses commentaires très intéressants, mais aussi pour avoir accepté de présider le jury et de faire le déplacement pendant ces conditions sanitaires très particuliers. Je remercie également Rezak Ayad, Bruno Fayolle, Peter Davies et Valérie Massardier-Nageotte pour leurs commentaires et discussions enrichissantes sur le plan scientifique. Enfin merci à Pierre Gérard (ARKEMA) pour sa participation au jury en tant qu'invité.

Je ne peux pas m'empêcher par la suite d'exprimer toute ma gratitude et reconnaissance à l'ensemble de mon équipe d'encadrement. C'était un véritable travail d'équipe tout le long de la thèse. Je remercie mon directeur de thèse Patrick Ienny, ainsi que mes co-encadrants Didier Perrin et Romain Léger pour leurs disponibilités, bonne humeur, conseils et motivation. Je manque vraiment des mots pour exprimer mon respect et ma reconnaissance pour votre confiance et votre soutien scientifique et moral que vous m'avez accordé pendant ces trois dernières années. Finalement, je n'oublierai jamais nos discussions « hors-boulot » pendant les déplacements, les pauses-café, après les réunions, les randonnées cévenoles ou même lors de notre sortie en mer sur un voilier par vent de force sept.

Je souhaite aussi remercier mes très chers parents Salem et Najoua pour leur soutien et leurs encouragements durant ces années de thèse, mais aussi durant toute ma scolarité. Votre présence dans les moments de doute et d'hésitation, notamment dans le contexte particulier de la 3<sup>ème</sup> année m'a sans doute poussé vers l'avant pour vous rendre fier. Et si aujourd'hui j'en suis là, c'est en particulier grâce à vous. Merci !

Je n'oublierai jamais aussi l'aide et le soutien de mes deux frères Ghazi et Zied. Vous étiez toujours là quand j'avais besoin. Vous m'avez toujours poussé à faire de mon mieux et j'en suis reconnaissant. Je pense que c'est aussi grâce à vous que j'ai eu ce titre de docteur, parce que j'ai toujours voulu partager ce sentiment avec vous. Merci docteurs !

Ces années n'auraient jamais été aussi agréables sans la présence d'une personne très chère à mes yeux. Tu as toujours été ma confidente et tu m'as toujours soutenue malgré la distance. Merci Chahrazed !

Je souhaite aussi remercier mes amis Mohamed, Rob, Romain R., Benjamin, Angélique, Estelle, Romain M., Adrien, Tasnim, Bessem, Thibault, Brahim et William, pour leur soutien constant, leur bonne humeur, les innombrables sorties et soirées en Tunisie ou dans le sud de la France. Merci aussi pour avoir facilité mon installation à Alès et mon intégration dans le labo.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel de l'IMT Mines Alès et les membres du centre des matériaux des Mines d'Alès, en particulier : Solange, Claire, Belka, Benjamin, Jean-Claude, Loic, Arnaud, Stéphane, Eric, Nicolas, Lionel, Laurent C., Rodolphe, Laurent F., Anne, Sylvain, Guillaume, Kattia, Alexandre et Kévin. Merci pour votre accueil, vos suggestions et votre sympathie.

Je voudrais aussi remercier tous les doctorants, post-doctorant et ingénieur de recherche avec qui j'ai toujours apprécié les discussions, les repas partagés à la cantine et les sorties en centre-ville, dans les Cévennes, la rivière de Mialet et j'en passe. Je suis reconnaissant parce que vous avez rendu mon mandat de président de l'association des Thésards des Mines d'Alès (ATHEMA) beaucoup plus facile. Merci à Julien, Ahmed, Helena, Léa LM., Léa F., Valentin, Rachel, Julie, Gisèle, Mathieu, Wahab, Raissa, Khouloud, Kubra, Amel, Youssef et Alexandra.

Un grand merci à toutes ces personnes, mais aussi à toutes les autres que j'ai pu rencontrer au cours de ces années et que j'ai oublié de citer.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>3</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART .....</b>	<b>13</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>II. Le milieu marin et les structures composites pour application nautique .....</b>	<b>19</b>
II. 1. Les spécificités de l'environnement marin .....	19
II. 2. La place des composites dans l'industrie nautique .....	19
II. 3. Les matériaux composites pour les applications nautiques.....	23
<b>III. La durabilité des composites .....</b>	<b>42</b>
III. 1. Vieillessement en milieu marin : Les mécanismes de diffusion.....	43
III. 2. Vieillessement des fibres et des interfaces .....	51
III. 3. Diffusion de l'eau dans les composites.....	52
III. 4. Conséquences du vieillessement hydrothermique sur les propriétés des composites .....	56
III. 5. Le vieillessement de l'Elium.....	60
III. 6. Caractérisation expérimentale du vieillessement .....	64
III. 7. Approches analytiques de l'absorption d'eau .....	67
<b>IV. La valorisation des composites .....</b>	<b>81</b>
IV. 1. Les bateaux de plaisance en fin de vie .....	82
IV. 2. Le recyclage des composites renforcés par des fibres de carbone.....	90
IV. 3. Discussion .....	101
<b>Bilan du chapitre 1.....</b>	<b>103</b>
<b>CHAPITRE 2 : ÉTUDE DE LA DURABILITÉ.....</b>	<b>105</b>
<b>Préambule.....</b>	<b>107</b>
<b>I. Article 1 .....</b>	<b>108</b>
Abstract.....	108
I. 1. Introduction .....	108
I. 2. Materials & methods .....	110

I. 3. Results and discussion.....	115
I. 4. Conclusions .....	130
<b>II. Article 2.....</b>	<b>133</b>
Abstract.....	133
II. 1. Introduction.....	133
II. 2. Materials and manufacturing processes .....	135
II. 3. Experimental methods.....	137
II. 4. Results and discussion .....	139
II. 5. Conclusion .....	157
II. 6. Acknowledgment .....	159
<b>Bilan du chapitre 2.....</b>	<b>160</b>
<b>CHAPITRE 3 : ÉTUDE DE LA RECYCLABILITÉ.....</b>	<b>163</b>
<b>Préambule.....</b>	<b>164</b>
<b>I. Article 3 .....</b>	<b>165</b>
Abstract.....	165
I. 1. Introduction .....	165
I. 2. Materials and methods.....	170
I. 3. Results and discussion.....	173
I. 4. Conclusions .....	192
<b>II. Complément de l'article 3 .....</b>	<b>194</b>
II. 1. L'état de l'art des mécanismes de dégradation du poly (méthyl méthacrylate) PMMA.....	194
II. 2. Mécanismes de dégradation de la résine Elium 188-O .....	196
II. 3. Mécanismes de dégradation du composite Elium 188-O/FC.....	199
II. 4. Calcul des énergies d'activation.....	201
II. 5. Dégradation de la résine Elium recyclée.....	203
II. 6. Conclusions.....	204
<b>Bilan du chapitre 3.....</b>	<b>206</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>207</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>214</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>218</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>219</b>

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ce travail de recherche concerne l'étude du potentiel de substitution des matériaux composites actuellement utilisés dans l'industrie nautique de plaisance et de compétition par des nouveaux matériaux aussi performants et offrant une solution plus écologique en fin de vie. Le travail réalisé dans cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet « DURACOMP » financé par la région Occitanie et par le FEDER.

L'introduction des composites dans l'industrie maritime en général remonte aux années 1960. Toutefois, au cours des dernières décennies, l'utilisation des composites dans ce secteur s'est généralisée et est désormais bien établie. Les matériaux de construction navale traditionnels étaient le bois, l'acier et l'aluminium. Du fait des réglementations internationales en vigueur particulièrement drastiques, les gros navires sont principalement encore construits en acier, mais les composites sont largement employés dans la fabrication des coques et d'autres pièces de structures des voiliers et des bateaux de plaisance. Plus particulièrement, les multicoques et catamarans de compétition emploient exclusivement des composites à hautes performances pour leurs flotteurs et leurs mats. En dehors de la plaisance et du secteur des compétitions nautiques, les matériaux composites sont utilisés dans des navires militaires, dans les structures de récupération d'énergies marines ainsi que le secteur de tuyauterie des plates-formes pétrolières offshore. L'une des principales raisons à l'utilisation de ces matériaux est leur bonne résistance aux conditions environnementales sévères et extrêmes [1]. Le milieu marin est connu comme étant un milieu agressif et nocif pour les matériaux traditionnels (bois, métaux) et les structures [2] : on peut citer la corrosion, les micro-organismes marins, les rayons UV ou encore les sollicitations couplées thermo-hydro-mécaniques, lesquelles occasionnent des dégradations physico-chimiques irréversibles [3]. Historiquement, le polyester renforcé par les fibres de verre constitue le composite le plus utilisé dans le milieu marin. En effet, ce composite présente une excellente durabilité et des propriétés mécaniques honorables. Par contre, il affiche des performances environnementales médiocres. D'autres formulations à base de résine vinylester plus résistante à l'environnement marin sont aussi utilisées dans des applications nautiques. D'autre part, les procédés de mise en œuvre de ces matériaux composites offrent la possibilité d'obtenir des formes plus complexes, mieux adaptées et plus performantes, ceci à des coûts relativement faibles et avec une cadence de production améliorée. Actuellement, l'industrie nautique française occupe une place forte sur la scène mondiale avec des chantiers navals et des entreprises de la voile de plaisance et de compétition à la pointe de l'innovation et de la performance. La flotte française des navires de plaisance comptait plus d'un million de navires dont environ 200000 voiliers en 2018. La majorité de la production française est destinée à l'export. À l'échelle européenne,

le nombre de navire de plaisance est estimé à 6-7 millions dont 95% sont fabriqués à partir des composites.

L'explosion de la production des bateaux de plaisance remonte aux années 1970. Compte tenu d'une durée de vie moyenne de 30 à 40 ans, le nombre des bateaux de plaisance en fin de vie augmente progressivement chaque année, mais reste difficilement captable pour leur fin de vie. Selon des estimations de la Commission Européenne, il existe environ 80000 bateaux qui arrivent en fin de vie chaque année, dont seulement 2000 sont actuellement pris en charge par des filières de gestion de fin de vie appropriées à l'échelle européenne. En parallèle, la situation en France est similaire avec environ 13000 bateaux de plaisance arrivant en fin de vie chaque année [4]. Ces bateaux sont fabriqués majoritairement en matériaux composites à résines thermodurcissables. Ces résines, non recyclables à ce jour, posent des problèmes en amont durant la phase de construction avec les dégagements de substances dangereuses et, en aval, avec l'absence de solutions pérennes de gestion des Bateaux de Plaisance Hors d'Usage (BPHU). Aujourd'hui, les BPHU sont déconstruits, mis en décharge, enfouis ou incinérés afin d'en récupérer de l'énergie sous forme de chaleur (pour des cimenteries par exemple). Mais ils sont aussi souvent volontairement abandonnés, brûlés ou coulés en raison de l'absence de filière de gestion de cette fin de vie et des coûts significatifs de la déconstruction souvent à la charge du propriétaire. Si aucune législation claire ne régissait la fin de vie des BPHU ces dernières années, de nouvelles lois européennes vont désormais obliger les fabricants à se pencher sur ce problème visiblement écologique mais aussi économique [5]. En effet, l'absence de réglementations en matière d'obligation de déconstruction des bateaux en fin de vie ainsi que le durcissement des législations encadrant la mise en décharge et l'incinération des déchets oblige les décideurs et les professionnels à proposer des solutions palliatives économiquement et écologiquement viables. Des initiatives locales sont à noter dans quelques pays tels que la France, où une filière gérée par l'Association pour la Plaisance Éco-Responsable (APER) a été instaurée pour le démantèlement des BPHU. Il s'agit d'un éco-organisme créé par la Fédération des Industries Nautiques (FIN) et agréé par l'état depuis 2019 pour gérer la déconstruction et le recyclage des bateaux de plaisance en fin de vie.

Outre la contrainte de la législation, il s'agit aussi d'un enjeu écologique, économique et technique : l'abandon ou l'incinération des BPHU conduit à une pollution visuelle et environnementale importante liée par exemple aux fumées toxiques générées. De plus, la structure hétérogène des BPHU rend difficile leur traitement ce qui augmente les coûts de démantèlement tout en ayant un potentiel de recyclage limité réduisant alors les profits. Techniquement, les méthodes de recyclage actuellement disponibles industriellement pour les composites à renforts en fibres de verre ne permettent guère de gérer bénéfiquement le gisement croissant de ces déchets.

Ce secteur nécessite des solutions urgentes de gestion de la fin de vie des bateaux hors d'usage. Mais dans l'esprit du développement d'une économie circulaire, cette problématique demande aussi à être traitée en amont de la phase de production par la maîtrise de la ressource de déchets (gisement) et par

l'adoption d'une conception éco-responsable. De plus, l'intégration croissante des matériaux composites dans l'industrie réclame cette démarche d'ailleurs adoptée par les pays avec la nouvelle responsabilité élargie du producteur (REP) effective depuis le 1er janvier 2019. Le choix des matériaux dans le secteur de la fabrication des bateaux de plaisance n'a quasiment pas évolué ces dernières décennies. Ceci est logiquement lié à la difficulté de trouver des matériaux de substitution adaptés aux sollicitations sévères exigées par le milieu marin à des coûts raisonnables. Les tentatives d'écologisation de la filière par le biais des biocomposites présentent des limitations techniques dues aux performances mécaniques spécifiques trop faibles accompagnées d'une haute sensibilité à l'environnement marin des renforts biosourcés. Bien que l'utilisation de ces biocomposites permette de réduire l'empreinte carbone des produits finaux, ces derniers n'offrent toutefois pas de nouvelles solutions à la gestion en fin de vie des BPHU. Cependant, l'apparition sur le marché de résines thermoplastiques infusibles et potentiellement recyclables permet d'entrevoir le développement d'une nouvelle gamme de matériaux performants pour une conception innovante et éco-responsable des navires de plaisances qui intègre la gestion de la fin de vie de ces structures tout en respectant les cahiers des charges et les standardisations internationales toujours plus exigeantes de l'industrie nautique. Il apparaît donc nécessaire d'évaluer la durabilité et la recyclabilité de ces composites en vue de leur incorporation dans l'industrie des structures flottantes éco-performantes.

Afin d'évaluer le comportement à long terme d'une structure composite renforcée de fibres et d'établir des lois de comportement fiables, des tests de vieillissement accélérés sont généralement effectués afin de contrôler les similitudes de comportement par rapport au vieillissement naturel et permettre d'établir une extrapolation à long terme. La question de durabilité de ces matériaux a été le sujet de recherche de plusieurs études. Les premiers résultats sur la durabilité des composites datent des années 1970 [6]. Des modèles d'absorption et de désorption de l'humidité et de l'eau sont introduits, afin d'expliquer les résultats expérimentaux, et permettent de prédire le comportement à long terme des structures soumises à un environnement marin [7]. Pour répondre aux exigences opératoires spécifiques des secteurs tels que l'aéronautique ou le nautisme et ainsi améliorer la durabilité des structures produites, ces secteurs se sont intéressés aux composites à hautes performances tels que ceux à base de résines thermodurcissables renforcées de fibres de carbone [8]. Il existe également un intérêt croissant pour les biocomposites à base de résines partiellement biosourcées et de renforts végétaux pour leur meilleur bilan carbone [9,10]. Les phénomènes diffusifs et les cinétiques de vieillissement étant thermiquement activés, la température est souvent utilisée comme facteur d'accélération du vieillissement dans le but de limiter les études de durabilité. Cependant, au-delà d'un certain seuil, le comportement du matériau change rapidement et ce vieillissement n'est plus représentatif de la réalité [9,11]. D'autres études plus récentes se sont intéressées aux phénomènes de dégradation des propriétés mécaniques après vieillissement [13,15], et la restauration possible d'une partie non négligeable de ces performances après séchage [13]. Des études ont abordé également les changements microstructuraux en cours et après

vieillessement, qu'ils soient réversibles ou non, ainsi que les effets de cette dégradation sur l'interface fibre-matrice [14].

Dans le cadre de cette étude, des matériaux composites à hautes performances seront mis en œuvre par la méthode d'infusion sous vide de la résine. Pour cela, un renfort biaxial équilibré en fibres de carbone sera utilisé pour renforcer deux types de matrices : une matrice vinylester thermodurcissable largement utilisée dans des applications marines, et une résine acrylique thermoplastique développée par ARKEMA. Cette dernière est parmi les seules matrices thermoplastiques liquides à température ambiante offrant les possibilités de transformation et de mise en œuvre des composites par des méthodes actuellement utilisées pour les résines thermodurcissables. La différence de comportement de ces deux matrices et composites sera évaluée par divers essais mécaniques quasi-statiques, dynamiques et vibratoires. S'agissant de durabilité, la première approche concernera l'étude des cinétiques d'absorption d'eau lors des vieillissements accélérés en immersion. Les mécanismes et les paramètres de diffusion seront alors déterminés en ajustant les données expérimentales à des modèles analytiques de la littérature. L'observation de ces mécanismes devra permettre de mieux comprendre les effets du vieillissement sur la microstructure et les propriétés mécaniques des matériaux vieillis, toujours dans une optique de comparaison avec le matériau de référence. En outre, la réversibilité de ces mécanismes sera étudiée via des essais de séchage. En effet, la réversibilité des dégradations est un bon indicateur de la tenue à long terme des matériaux composites opérant en contact avec l'eau. En parallèle, ce travail doit permettre de proposer un nouveau matériau qui répond aux exigences techniques et environnementales et qui offre une solution écologique en fin de vie des navires de plaisances ou de compétitions. Pour cela, le potentiel de recyclabilité du matériau de substitution sera vérifié par la technique de pyrolyse dans le but de proposer un matériau composite à base de matière recyclée et recyclable à iso-performances du matériau de départ.

Produire et déconstruire en respectant l'environnement sont les challenges que doit relever l'industrie nautique aujourd'hui. Ce projet s'inscrit dans une démarche d'écoconception pour une meilleure prise en charge de la fin de vie des composites en proposant une substitution matière des structures composites monolithiques actuellement mise en œuvre dans l'industrie nautique, par des composites monolithiques durables et recyclables. Ce manuscrit récapitule les travaux qui ont permis de répondre à cette problématique et se subdivise en quatre chapitres :

Le chapitre I présente des généralités sur les composites utilisés dans des applications marines en plus d'une revue des mécanismes de vieillissement hydrothermique et de leurs effets sur l'intégrité des composites. Une deuxième partie s'intéresse à la situation actuelle des BPHU et à l'état de l'art des méthodes de recyclages et de valorisation des composites à matrices thermodurcissables et thermoplastiques.

Le chapitre II est constitué de deux parties principales qui correspondent chacune à des résultats rédigés sous le format d'un article scientifique. Le premier article concerne l'évaluation et la comparaison des effets du vieillissement hydrothermique à haute température sur les mécanismes de diffusion, la microstructure et les propriétés mécaniques pour le matériau de référence (Vinylester/fibres de carbone) et le matériau de substitution (Elium/fibres de carbone). Le deuxième article concerne l'étude des impacts du changement des conditions du vieillissement sur la durabilité du matériau de substitution ainsi que l'identification des paramètres et des cinétiques de la diffusion via des modèles analytiques de diffusion. La réversibilité de ces effets a été aussi évaluée par le biais des essais de désorption après vieillissement. Le premier article est soumis pour publication dans le journal « Applied Composite Materials ». Le deuxième est soumis pour publication dans le « Journal of Composite Materials ».

Le chapitre III aborde la problématique de la recyclabilité du matériau de substitution proposé dans cette étude. Ce chapitre sera constitué de deux parties : La première concerne une preuve de concept de la recyclabilité du matériau de substitution par une méthode de pyrolyse présentée sous forme d'un article scientifique en soumission. La deuxième partie est un complément à cet article où les mécanismes de dégradation thermiques du matériau de substitution seront présentés et discutés.

Finalement, le chapitre IV reprend les divers résultats obtenus dans les précédents chapitres pour constituer des conclusions et proposer des perspectives.

*REMARQUE :*

*POUR DES RAISONS D'ORGANISATION GÉNÉRALE DU MANUSCRIT, UNE SEULE LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES EST PRÉSENTÉE À LA FIN DE CE MANUSCRIT.*



# Chapitre 1 : ÉTAT DE L'ART

<b>CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART .....</b>	<b>13</b>
<b>I. Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>II. Le milieu marin et les structures composites pour application nautique .....</b>	<b>19</b>
II. 1. Les spécificités de l'environnement marin .....	19
II. 2. La place des composites dans l'industrie nautique .....	19
II. 3. Les matériaux composites pour les applications nautiques.....	23
II. 3. 1. Principales fibres pour applications nautiques .....	23
II. 3. 2. Géométrie et architectures des renforts .....	25
II. 3. 3. L'interface fibre/matrice.....	26
II. 3. 4. Traitement des fibres de carbone.....	28
II. 3. 5. Matrices pour des applications nautiques.....	32
II. 3. 5. 1 Généralités sur le durcissement des résines thermodurcissables.....	33
II. 3. 5. 2 Les vinylesters.....	34
II. 3. 5. 3 Les résines thermoplastiques.....	36
II. 3. 5. 4 La résine Elium®.....	37
II. 3. 6. Méthodes de mise en œuvre .....	40
<b>III. La durabilité des composites .....</b>	<b>42</b>
III. 1. Vieillissement en milieu marin : Les mécanismes de diffusion.....	43
III. 1. 1. Diffusion de l'eau dans les matrices polymères.....	43
III. 1. 1. 1 Les mécanismes de diffusion .....	44
III. 1. 1. 1. 1. Approche volumique : .....	44
III. 1. 1. 1. 2. Approche moléculaire : .....	44
III. 1. 2. Conséquences physiques et chimiques du vieillissement hydrothermique sur les résines .....	46
III. 1. 2. 1 Vieillissement physique.....	47
III. 1. 2. 2 Vieillissement chimique.....	49
III. 2. Vieillissement des fibres et des interfaces .....	51
III. 3. Diffusion de l'eau dans les composites.....	52
III. 3. 1. Diffusion capillaire (Wicking) : .....	53
III. 3. 2. Diffusion dans les imperfections matérielles et hétérogénéités .....	53
III. 4. Conséquences du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des composites .....	56
III. 4. 1. Conséquences sur les propriétés physiques.....	56

III. 4. 2. Conséquences sur les propriétés mécaniques.....	58
III. 5. Le vieillissement de l'Elium.....	60
III. 5. 1. Vieillissement de la résine Elium.....	60
III. 5. 2. Vieillissement des composites à base de la matrice Elium .....	61
III. 6. Caractérisation expérimentale du vieillissement .....	64
III. 7. Approches analytiques de l'absorption d'eau.....	67
III. 7. 1. 1 Modèle de Fick.....	67
III. 7. 1. 2 Modèles non Fickien.....	73
<b>IV. La valorisation des composites .....</b>	<b>81</b>
IV. 1. Les bateaux de plaisance en fin de vie .....	82
IV. 1. 1. La nature et l'ampleur de la problématique .....	82
IV. 1. 2. Options de gestion de fin de vie actuelles.....	85
IV. 2. Le recyclage des composites renforcés par des fibres de carbone.....	90
IV. 2. 1. Les technologies de recyclages et de réincorporation des composites.....	92
IV. 2. 1. 1 Le procédé mécanique : .....	92
IV. 2. 1. 2 Les procédés thermiques.....	94
IV. 2. 1. 3 Les procédés chimiques .....	96
IV. 2. 2. Le recyclage des composites à matrice thermoplastique .....	99
IV. 3. Discussion .....	101
<b>Bilan du chapitre 1.....</b>	<b>103</b>

## I. Introduction

Un matériau composite est défini dans l'ASTM D 3878-95C comme étant un matériau hétérogène composé d'au moins deux constituants, dont les propriétés respectives sont complémentaires, pour former un matériau aux performances globales améliorées. Les matériaux composites se réfèrent à des matériaux contenant des renforts, continus ou non, incorporés dans un matériau ou une matrice dont les propriétés mécaniques sont généralement plus faibles. Cette matrice a pour rôle de conserver l'agencement géométrique du renfort et transmet à ces derniers la charge subie.

Les matériaux composites à matrice organique et à renfort fibreux notamment sont de plus en plus utilisés dans l'automobile, l'aéronautique et le nautisme par exemple. Durant la dernière décennie, la répartition de chaque marché est quasiment inchangée, mais le volume global des composites sur le marché international a évolué de 8,5 Mt en 2010 à 11,7 Mt en 2019 pour une valeur de 86 Mrd dollars. D'après les derniers chiffres publiés par le JEC Observer, le marché mondial global des composites devrait croître de 3% par an dans la période entre 2019 et 2024 [15]. La part principale de la croissance provient des industries du transport (3,2 Mt), de la construction (3 Mt) et de l'énergie (1.4 Mt). Le secteur de la construction marine représente quant à lui 0,35 Mt du marché global des composites [16]. Les marchés des matériaux composites sont en hausses dans pratiquement toutes les régions du monde et tous les secteurs d'applications. Les fibres de verre sont de loin les renforcements les plus utilisés (87,7 %) devant les fibres naturelles (11 %) et les fibres de carbone (1,3 %) (Figure 1-1).

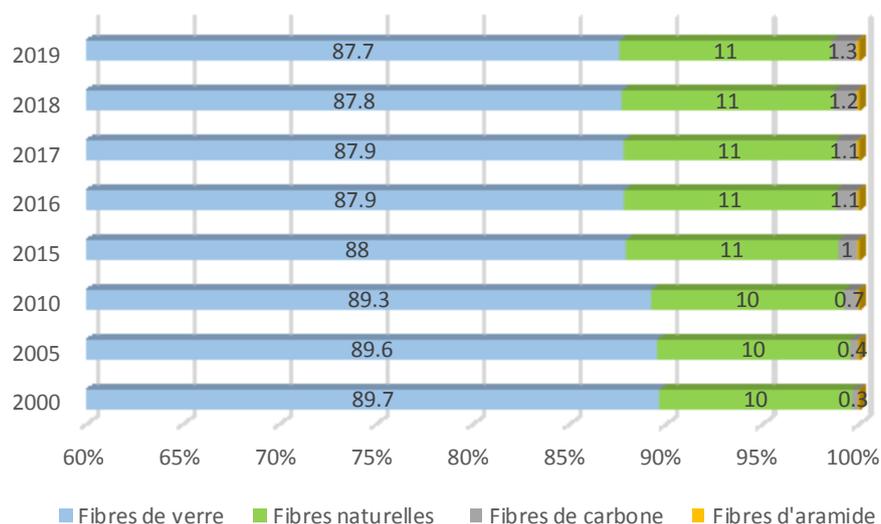


Figure 1-1 : Répartition du marché international par type de fibre de renfort (en volume) [15]

En contrepartie, l'introduction des résines thermoplastiques depuis les années 1980 a totalement changé la répartition des résines utilisés dans la fabrication des composites à l'échelle mondiale. En 1980, l'utilisation des résines thermoplastiques ne dépassait les 2%. Depuis, les thermoplastiques ont substitué les résines thermodurcissables dans les marchés de l'automobile et l'aérospatiale pour leur flexibilité, prix relativement moins chère et pour leur potentiel de recyclabilité. En 2019, la répartition du marché

global par type de résine indique qu'environ 39% des résines utilisés sont des thermoplastiques et 61 % sont des thermodurcissables.

Les matériaux composites diffèrent en fonction des nécessités et des exigences du domaine d'application comme leurs conditions d'utilisation. Un compromis entre le prix et les performances souhaités n'est pas toujours simple à réaliser, surtout si le domaine d'application présente des conditions agressives comme l'industrie nautique. Au cours des dix dernières années, les industries où les composites ont augmenté leurs taux de pénétration sont les énergies (+15 %), la marine (+ 7 %) et l'électrique et l'électronique (+ 6 %) tel que le montre la Figure 1-2.

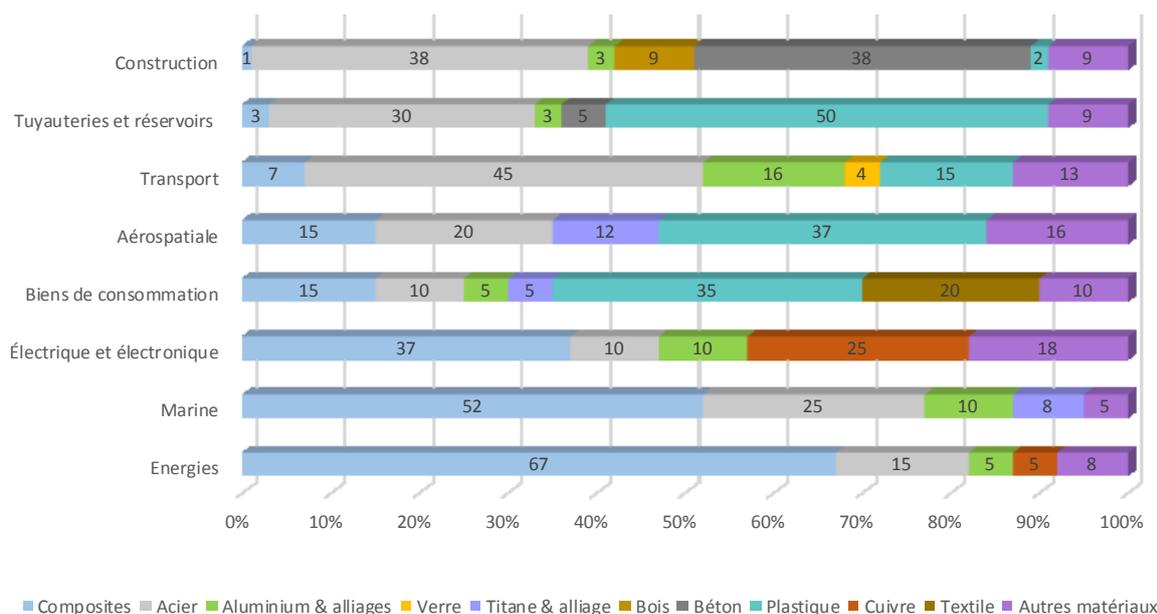


Figure 1-2 : Taux de pénétration (poids des composites par rapport au poids de tous les matériaux utilisés) pour les principales industries en 2019 [15]

Les matériaux traditionnels tels que le bois et l'acier sont utilisés depuis de nombreuses années comme matériaux de construction pour les structures marines. Cependant, les progrès de la science des matériaux ont conduit au développement d'alliages métalliques de haute qualité et de matériaux composites à matrice polymère renforcés par des fibres. Ces derniers sont généralement préférés pour les applications marines en raison de leurs meilleures propriétés mécaniques spécifiques en statique et en fatigue, de leur résistance à la corrosion et de leur facilité de la mise en œuvre notamment pour la réalisation de grandes pièces telles que les coques et les ponts des bateaux.

La majorité des composites structuraux marins utilisent des fibres de verre dans une matrice de résine polyester insaturée. Lorsqu'une rigidité plus élevée est requise et que le coût le permet, les structures peuvent être renforcées par des fibres de carbone. Différents renforts et matrices peuvent être sélectionnés pour répondre de manière raisonnable aux exigences de conception et aux considérations de fin de vie pour une application spécifique.

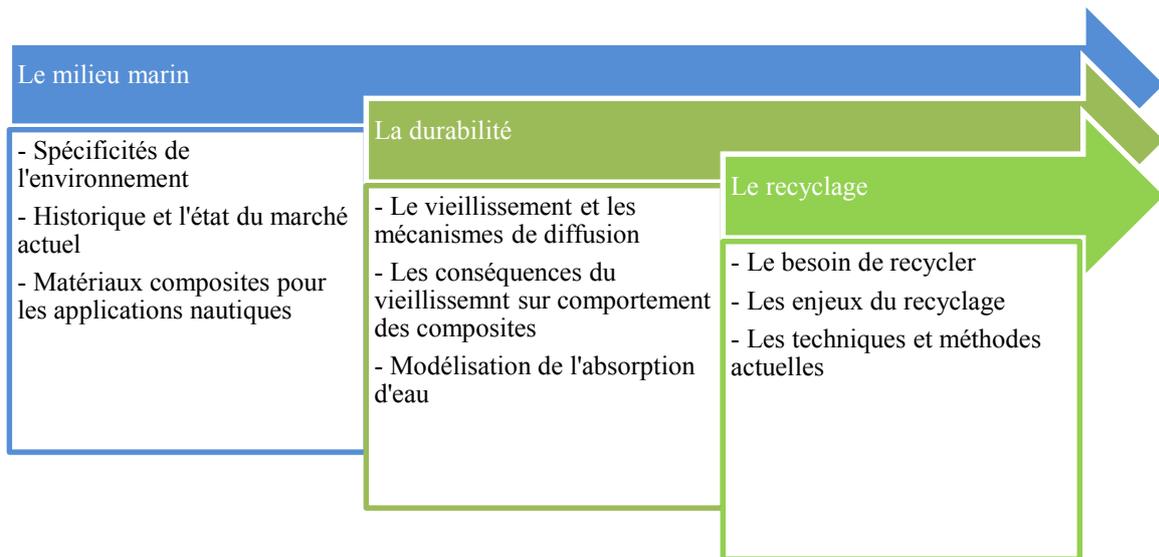
Les exigences de conception des structures composites pour des applications dans le milieu marin et plus précisément dans les bateaux de plaisance sont diverses. Outre les performances mécaniques, les matériaux sélectionnés devraient répondre à d'autres problématiques spécifiques au milieu marin tel que les sollicitations hydromécaniques causées par les vagues et l'exposition à des milieux humides à gradient thermique. De plus, les rayons ultraviolets et l'activité biologique dans le milieu marin peuvent causer des dégradations des performances de ces matériaux. L'étude de la durabilité est dès lors très importante pour la sélection et le choix des matériaux. La méthode de vieillissement accéléré couplée à des analyses morphologiques, chimiques et/ou mécaniques permettent de mieux comprendre le comportement du matériau et de prédire sa durée de vie opératoire.

Le secteur des loisirs nautiques s'est développé rapidement depuis l'introduction des matériaux composites, mais il ne représente que 7% de la consommation totale de matériaux composites [17]. Cet essor de la production est accompagné par plusieurs limitations telles que les limitations des émissions atmosphériques durant la phase de production et la politique de gestion en fin de vie particulièrement des bateaux de plaisance. L'industrie nautique est alors aujourd'hui dans l'obligation de réorienter ces produits vers une économie plus durable tout en lui permettant une meilleure gestion en fin de vie.

Cette bibliographie est détaillée en 3 points comme le présente la Figure 1-3. Dans un premier temps, le lecteur est invité à s'intéresser au milieu marin et aux structures composites pour les applications marines. Les principales spécificités de l'environnement marin, l'historique et l'état actuel du marché de l'industrie de fabrication des bateaux sont abordées puis les matériaux composites pour applications nautiques sont présentés du point de vue des constituants et des procédés avec une synthèse plus particulière sur les matériaux retenus pour mener cette étude.

Ensuite, la deuxième partie s'intéresse à l'étude de la durabilité des matériaux composites. Les mécanismes de diffusion de l'eau dans les différents constituants des composites sont récapitulés avant de présenter l'influence de l'eau absorbée sur le comportement des composites. Le vieillissement d'une résine thermoplastique infusible à base de méthacrylate de méthyle (Elium®) est présenté de manière exhaustive de point de vue de la littérature. Finalement, les outils de caractérisation expérimentale ainsi qu'une revue des différents modèles analytiques qui régissent l'absorption d'eau sont présentés.

Finalement ; la troisième partie concerne l'état de l'art des principaux aspects économiques et environnementaux ainsi que les mécanismes de recyclage des matériaux composites dans le cas général et les composites renforcés par des fibres de carbone dans un cas particulier.



*Figure 1-3 : Plan du chapitre 1 : État de l'art*

## **II. Le milieu marin et les structures composites pour application nautique**

### ***II. 1. Les spécificités de l'environnement marin***

Le milieu marin est un milieu aqueux dynamique, contenant des sels dissous, des gaz, des composés organiques, des solides non dissous et des micro-organismes vivants [18]. Les structures fonctionnant dans cet environnement sont soumises à des contraintes provenant du vent, des vagues et des marées et peuvent être complètement immergée dans l'eau salée ou partiellement exposée (zone de marnage). Outre sa composition complexe, le milieu marin présente des propriétés physico-chimiques à prendre en compte lors de dimensionnement des structures marines et plus précisément lors de choix des matériaux pour la construction navale. En effet, la salinité importante de l'eau de mer ainsi que son pH basique favorisent la corrosion des structures. En plus, la température est liée aux échanges avec l'atmosphère ce qui rend la variabilité des eaux de surfaces très importantes et pouvant atteindre une dizaine de degrés en fonction des zones. Ces variations de température ont un impact sur tous les autres paramètres et notamment celui de l'activité biologique. Cette dernière consiste au dépôt d'un film contenant des organismes vivants qui peuvent proliférer en formant une couche plus ou moins épaisse induisant des dégradations locales des propriétés physico-chimiques des structures ou bien la réduction d'écoulement des fluides. À tout ça vient se rajouter les effets des conditions météorologiques. En effet, les structures marines subissent un chargement aléatoire fortement tributaire de la présence du vent et de l'amplitude des vagues. Finalement, le couplage des sollicitations mécaniques, hydriques, chimiques et thermiques avec l'exposition aux UV rend le milieu marin très spécifique et très agressif pour les structures exposées pendant toutes leurs durées d'exploitation. Ainsi, la conception des structures marines et leurs capacités à résister à ces facteurs est conditionnée par un nombre d'exigences et de réglementations.

### ***II. 2. La place des composites dans l'industrie nautique***

L'utilisation de composites dans l'industrie nautique est devenue plus répandue au cours des dernières décennies et est maintenant bien établie. Les matériaux de construction navale traditionnels ont été le bois, l'acier et l'aluminium [19]. Bien que les gros navires soient principalement construits en acier, les premières utilisations des composites dans l'industrie marine remontent aux années 1940. Vers la fin des années 1960, l'utilisation des composites se confirme dans les secteurs de la défense, des transports et de la plaisance.

Que ce soit pour des applications structurelles ou non-structurelles, l'objectif est toujours d'améliorer les performances et de préparer les navires aux défis du futur. Les matériaux à matrice organique renforcés par des fibres présentent plusieurs avantages tels que : la légèreté, la résistance à la corrosion, la facilité

de la mise en œuvre et un coût inférieur par rapport à l’alliage d’aluminium par exemple. Les performances et les coûts des quelques composites sont comparés à ceux de l’acier et de l’aluminium dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Comparatif performances/coûts de quelques composites par rapport au métaux [20]

	Densité [g/cm <sup>3</sup> ]	Module d’élasticité [GPa]	Résistance à la traction [MPa]	Coût matière première [€/kg]
Acier	7,8	200	250 – 1100	2
Alliage d’aluminium	2,7	70	100 – 300	4
Verre-polyester	1,8	15 – 45	80 – 600	3
Carbone-époxy	1,5	50 – 300	300 – 1200	10 – 500

Outre ces avantages, la durabilité et la bonne résistance aux conditions environnementales sévères aussi bien que le ratio performances/poids élevé sont les principales raisons de l’utilisation de ces matériaux composites dans le milieu marin [1]. Le Tableau 1-2 récapitule ces avantages par rapport aux structures traditionnelles.

Tableau 1-2 : Les avantages des composites dans l’industrie marine [21]

Propriété du composite	Avantage pour l'industrie maritime
Résistance à la corrosion	Durée de vie plus longue de la structure Réduction des coûts de maintenance
Vieillessement en milieu marin	Durée de vie allongée
Légèreté	Plus grande capacité de charge utile Vitesses plus élevées / Stabilité Réduction des coûts de carburant
Monolithique	Fabrication plus facile de formes complexes
Facilité de la mise en œuvre	Réalisation des géométries complexes Grandes dimensions
Forme finie Bonne finition de surface	Réduction du besoin d'usinage secondaire Réduction des chutes de matière première, Réduction du besoin de peinture
Performances mécaniques	Adaptabilité du matériau
Amagnétisme	Réduction de la signature magnétiques (mines)
Non réfléchissant / Détectabilité	Transparence aux ondes sonar et radar
Amortissement des vibrations	Réduction des bruits rayonnés
Transparence acoustique	Faibles perturbation
Faible conductivité thermique	Amélioration des performances au feu Moindre vulnérabilité

L'utilisation des matériaux composites dans l'industrie nautique est donc portée majoritairement par la fabrication des bateaux, mais les problèmes d'environnement sont susceptibles de menacer à terme cette filière. En effet, il existe des nouvelles réglementations nationales et européennes de plus en plus exigeantes telles que les réglementations des émissions des COV et de la gestion en fin de vie des déchets plastiques. Des normes de constructions de plus en plus exigeantes (résistance au feu, réductions des émissions de CO<sub>2</sub>, préservation des ressources naturelles, etc.) sur le dimensionnement et les conditions de mise en œuvre des structures marines en composites peuvent constituer une menace pour l'essor de l'industrie nautique.

La filière de construction des bateaux de plaisance représente un vecteur de développement majeur de l'industrie nautique. Les bateaux de plaisance sont des véhicules nautiques utilisés pour les loisirs personnels, familiaux et sportifs. Ils peuvent être des voiliers, des bateaux à moteur, des canots à rames ou à pédales. Le secteur de la plaisance maritime a commencé à se développer au XIX<sup>e</sup> siècle en Europe de l'Ouest et aux États-Unis ainsi qu'en Australie et se pratique notamment sur des voiliers ou des bateaux à moteur. La coque et le longeron des bateaux de plaisance étaient d'abord construits en bois, mais à partir de la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle, les coques en matière composite et en sandwich ont dominé le marché. Le développement des techniques de constructions en matériaux composites dans le secteur des industries aéronautiques et automobiles a permis le développement rapide des navires de plaisance. Lorsque l'exigence de la légèreté est une caractéristique importante, comme pour les bateaux à moteur et les voiliers de course, les composites se sont avérés très utiles pour ces navires. Un autre avantage de la construction composite, en particulier dans les bateaux de plaisance, est la facilité de réparation par rapport aux structures en bois ou en métal.

Actuellement, la France est le leader européen dans la filière de construction des voiliers. Plus d'1 million de bateaux à moteur ou des voiliers sont immatriculés en eaux maritimes française en 2017 [22]. L'économie de l'industrie et des services nautiques en France comporte 5468 entreprises employant 41456 salariés pour un chiffre d'affaires total de 4.85 Md€ [23]. Pendant l'année nautique 2016/2017, 52989 unités ont été produites dont 3449 voiliers et 11190 bateaux à moteur, représentant un chiffre d'affaire de 1.09 Md€ (Tableau 1-3). Ce chiffre d'affaire présente une augmentation de 11,5%. Toujours tournée vers l'export, qui concerne 75,1% de sa production, l'industrie nautique française poursuit sa croissance entamée en 2015 après une baisse significative à cause de la crise économique de 2008. Ce secteur compte environ 8300 employés juste dans la filière de construction, avec une évolution annuelle de 7%. Les aménagements français dédiés à la plaisance comptent plus de 400 ports de plaisance pour environ 252000 places de port avec près de 40 ports à sec pour plus de 11000 places. La pratique nautique aussi est en pleine hausse. Dans le marché français, on compte 9 millions de pratiquants occasionnels et 4 millions de plaisanciers réguliers. En 2017, 12585 nouvelles immatriculations ont été délivrées [23].

Tableau 1-3: Évolution du nombre de bateaux de plaisance et autres unités produits en France [23]  
(les bateaux « divers » concerne essentiellement les kayaks)

Année	FRANCE					EXPORT					TOTAL	
	Bateaux à voile	Bateaux à moteur	Bateaux divers	Total	Croissance	Bateaux à voile	Bateaux à moteur	Bateaux divers	Total	Croissance	Total	Croissance
2012/2013	1106	4503	15820	21429	15,7%	2096	8933	14682	25711	1,8%	47140	7,7%
2013/2014	1150	4177	16920	22247	3,8%	2217	6389	13753	22359	-13,0%	44606	-5,4%
2014/2015	820	3214	16044	20078	-9,7%	2434	3574	15659	21667	-3,1%	41745	-6,4%
2015/2016	965	3317	16910	21192	5,5%	2485	7329	20083	29897	38,0%	51089	22,4%
2016/2017	934	3333	19875	24142	13,9%	2515	7857	18475	28847	-3,5%	52989	3,7%

Historiquement, la production du premier bateau en matériau composite renforcé par des fibres date des années 1950. Depuis, l'utilisation des composites dans les navires commerciaux s'est étendue aux chalutiers de pêche, aux embarcations de sauvetage, aux ferries à passagers et aux plus gros navires tels que les cargos et les pétroliers. Il s'agit d'un choix optimal en termes de durabilité, de faisabilité et de coût. Les composites ont également trouvé de nombreuses applications dans les ferries rapides, en particulier dans les pays nordiques avec le développement des structures en sandwich. Le développement des ferries à passagers de 1995 à 2015 a considérablement progressé en termes de rapidité et d'économie en raison de l'utilisation accrue de matériaux composites.

Dans le secteur de la défense, les composites ont été utilisés en série pour la première fois immédiatement après la Seconde Guerre mondiale dans la construction de petits bateaux pour le personnel de la marine américaine [24]. Dans les années 1950, d'autres marines ont commencé à installer des structures composites sur leurs navires et sous-marins tel que la Royal Navy (GB) et la Marine Française. Ils ont commencé à utiliser des composites à la place de l'acier dans les sonars des sous-marins afin de garantir une meilleure transparence acoustique. Avec le développement des matériaux composites avancés, les armées ont intégrés plusieurs applications dans leurs véhicules, à savoir des petits bateaux, des sous-marins, des patrouilleurs et frégates. Une des principales applications navales des composites est la construction des chasseurs des mines, comme le montre la Figure 1-4. Des sous-marins industriels et militaires destinés à la recherche et à l'inspection ont également été fabriqués avec des matériaux composites pour les aider à répondre à leurs besoins.

Certes, l'utilisation des composites dans le milieu marin a été développé initialement pour des applications militaires de défense, mais au cours du temps et en parallèle avec les innovations des nouvelles techniques de mise en œuvre, des structures performantes ont été conçues et fabriquées telles que les navires de courses (voiliers, bateaux à moteur, catamaran, etc.)



Figure 1-4 : Chasseurs de mines français (en jaune les robots sous-marins) [Wikipédia]

## **II. 3. Les matériaux composites pour les applications nautiques**

### **II. 3. 1. Principales fibres pour applications nautiques**

*Dans ce paragraphe, nous présentons les principales fibres utilisées dans la construction nautique. Un focus sera fait sur les fibres de carbone, comme étant le renfort utilisé dans le cadre de ces travaux de recherche.*

Des nombreuses études ont été menées sur les effets des types de fibres, de leur fraction volumique, de leur architecture et de leur orientation sur les propriétés des composites. Les fibres les plus couramment utilisées dans les applications structurelles marines sont les fibres de verre, d'aramide et de carbone. Historiquement, les renforts les plus utilisés dans les structures marines étaient les fibres de verre en raison de leur coût relativement réduit, leur haute résistance à la traction et à leur disponibilité. Cependant, l'utilisation de ces renforts dans les structures marines présente plusieurs inconvénients, tels que le faible module d'Young des composites associés par rapport à une structure métallique [8] et du fait que le revêtement des fibres de verre peut être dégradé en présence d'eau. Elles sont fabriquées par étirage rapide de baguettes de verre de quelques dixièmes de millimètre de diamètre. L'étirage peut être produit suivant un procédé mécanique permettant d'obtenir des fibres longues ou pneumatique pour obtenir des fibres courtes. Il existe, pour chaque procédé, suivant les compositions chimiques, plusieurs types de verre dont les propriétés caractéristiques différentes (verre C : Bonne résistance chimique, verre E : usage général avec bonne propriétés électriques, verre R et verre S : haute résistance mécanique) [25]. En fonction du type de verre, du diamètre des fibres et de l'architecture du renfort, il est possible d'atteindre un large choix de propriétés et de performances. Les fibres de verre de type S (qui présentent des propriétés 30% supérieures à celles du verre type E, Tableau 1-4 sont utilisés pour des applications où le compromis performances/poids est privilégié [26].

Tableau 1-4 : Propriétés des fibres de verre [26,27]

Propriétés	Verre E	Verre R	Verre S
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2,60	2,58	2,50
Module d'Young [GPa]	72	85	87
Résistance à la traction [GPa]	1,72	3,2	2,53
Allongement à la rupture [%]	2,4	4	2,9
Prix [€/kg]	1,46-2,92	14	17,5-29,2

Les fibres de carbone ont été brevetées en 1962. Elles sont généralement obtenues par pyrolyse d'un précurseur à base de fibres poly acrylonitriles (PAN) ou de brai (pitch). Ces précurseurs sont d'abord oxydés à une température de l'ordre de 300° C puis ensuite carbonisés en atmosphère neutre à des températures de 700 à 1 500 °C. À la fin de la carbonisation, on obtient des fibres à Haute Résistance (HR). Un traitement supplémentaire de graphitisation entre 2 000 et 2600 °C permet d'obtenir des fibres à Haut Module (HM). Il existe aussi des fibres de carbone à Très Haut Module (THM). Elles sont chimiquement inertes dans la plupart des cas et ont d'excellentes propriétés thermo-physiques. Leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques sont meilleures que celles d'autres renforts présents sur le marché grâce aux empilements de multiples couches de feuillets de graphène. Du fait que la surface de la fibre de carbone est non polaire et qu'elle présente des plans de base graphitiques hautement cristallisés avec des structures inertes, les fibres de carbone, en particulier les fibres HM, ont une mouillabilité médiocre et adhèrent mal à la plupart des matrices polymères. Le degré d'adhérence dépend de la composition et de la perfection structurale des couches de carbone à la surface des fibres, mais dans l'ensemble, il est difficile d'obtenir une bonne adhésion entre polymères et fibres de carbone [28]. Par conséquent, les bonnes performances mécaniques des composites ne peuvent être garanties. Étant donné que les composites à matrice polymère représentent le marché le plus important pour les fibres de carbone, toutes les fibres commercialisées sont soumises à des étapes de traitement de surface afin d'assurer leur compatibilité avec les résines. Les techniques commerciales peuvent être généralement classées en trois principales méthodes : oxydation par voie humide, oxydation par voie sèche et oxydation anionique. L'objectif de cette étape du processus est d'augmenter le nombre de groupes de surface actifs, principalement des oxydes, et dans certains cas, de rendre rugueuse la surface des fibres. Un traitement ultérieur de comptabilisation par ensimage (sizing) peut être réalisé pour protéger les fibres lors des procédés de tissage et de garantir une meilleure interface fibre/matrice. Depuis leur invention dans les années 1960, les méthodes de mise en œuvre des fibres de carbone ont bien évoluées. La capacité mondiale de production des fibres de carbone est estimée à 78,5 kt en 2018 et atteindra 120,5 kt en 2022 [29]. En contrepartie, la demande mondiale actuelle des fibres de carbone est estimée à 149,3 kt. Les États-Unis représentent une part de 30% des demandes internationales, suivi du marché japonais avec 18% et la Chine avec une part de 12%. La demande de la France ne représente que 5% avec 7,4 kt par an. La capacité mondiale théorique de production des fibres de carbone est répartie entre l'Amérique

de nord (33%, 26 kt), l'Europe (27%, 20,8 kt), le Japon (11%, 8,9 kt). Les autres régions d'Asie et Amérique de Sud disposent d'une capacité de production théorique de 22,7 kt, ce qui représente 29% de la capacité mondiale. Les principaux domaines d'application des fibres de carbone sont de l'aéronautique, l'aérospatiale et la défense pour 36% de la part globale. Les secteurs de transport et des énergies renouvelables comptent pour 24% et 14% respectivement. L'utilisation des fibres de carbone dans les applications marine ne représente que 2% de l'utilisation mondiale en 2015. La demande aussi importante chaque année sur les fibres de carbone peut être expliquée par l'introduction de ces fibres dans des applications de plus en plus à la pointe de la technologie [30]. L'essor de l'utilisation des fibres de carbone dans les applications de pointe telles que l'aéronautique et l'aérospatiale (57 % en masse de l'Airbus A350 ou du Boeing 787 par exemple) a été le vecteur de développement de l'utilisation des composites renforcés par des fibres de carbone dans des applications marines. La majorité des parts de l'utilisation des fibres de carbone dans la construction nautique concerne le marché des bateaux de compétition, les catamarans et trimarans et les bateaux destinés aux applications militaires. Un exemple des propriétés techniques des fibres employées pour la fabrication des voiliers de compétition par rapport à la fabrication de plaisance est donné par le Tableau 1-5.

Tableau 1-5 : Fibres employées pour la voile de compétition [20]

Fibre	Masse volumique [g/cm <sup>3</sup> ]	Module en traction [GPa]	Résistance en traction [MPa]	Applications
Verre E	2,6	73	2500	Plaisance Transport
Carbone HR	1,76	230	3530	Régate
Carbone IM (T800)	1,81	300	5490	Course océanique
Carbone HM (M40J)	1,77	377	4410	Course océanique
Carbone HM (M46J)	1,84	436	4210	Course océanique

### II. 3. 2. Géométrie et architectures des renforts

Les renforts confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques à savoir : rigidité, résistance à la rupture, ténacité, etc. Ces renforts permettent aussi d'améliorer certaines caractéristiques du matériau comme le comportement thermique, la tenue en température et au feu. Dans les applications marines, les renforts fibreux multiaxiaux non-tissés sont les plus souvent utilisés. La forme et le type du renfort varient selon l'emplacement de la pièce concernée dans la structure finale. Les renforts se présentent sous diverses formes : linéique (fils, mèches, etc.), surfacique (tissus, mats, etc.) et multidirectionnelle (tresses, etc.) [31]. Les renforts linéiques sont moins utilisés dans le secteur naval en les comparant aux renforts surfaciques. D'autres tissus multiaxiaux peuvent être utilisés dans certains emplacement de la coque par exemple en fonction des directions et de l'amplitude des sollicitations. Ce qui différencie les tissus est certes la nature des fibres, mais aussi le mode d'entrecroisement ou armure des fils de chaîne

et des fils de trame. La Figure 1-5 illustre les armures classiques utilisées : toile ou taffetas, sergé, satin, armure croisée, armure unidirectionnelle (UD). On rencontre aussi des renforts surfaciques non-tissés qui consistent en l'empilement de plusieurs couches de fibres unidirectionnelles de différentes orientations. On parlera de bi-axial, de tri-axial ou de multi-axial auquel on ajoute l'orientation des différents plis. Par exemple un bi-axial 0/90 est un renfort formé de deux UD orientés à 0° pour l'un et à 90° pour l'autre, un tri-axial -45/0/45 possède 3 couches d'UD à -45°, 0° et 45°. Les UD sont maintenus en position grâce à un fil de liage très fin en polyester ou en coton qui permet la manipulation des renforts lors de la mise en œuvre. Les différents UD dans un pli non-tissé n'ont pas nécessairement les mêmes caractéristiques (grammage, nombre de tex, etc.). Les mats sont un autre type des renforts surfaciques où les fibres n'ont aucune direction privilégiée. Ces mats sont fabriqués à partir des fibres courtes ou longues aléatoirement orientées et sont généralement utilisés comme couche externe lors de drapage d'une coque de bateau en fibre de verre/polyester (moulage au contact).

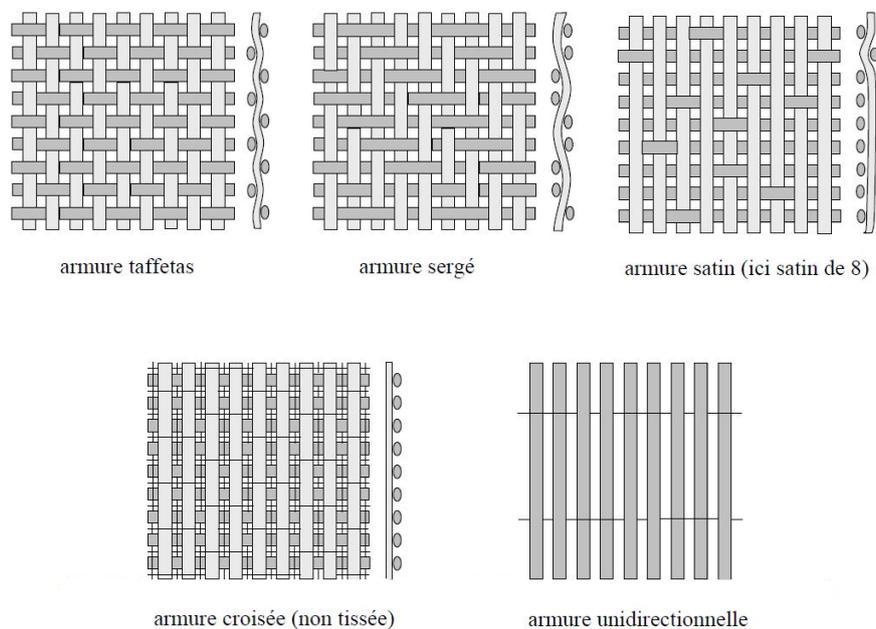


Figure 1-5 : Les principaux types d'armures utilisées pour le tissage des tissus [31]

### II. 3. 3. L'interface fibre/matrice

L'arrangement atomique et moléculaire et les compositions chimiques de la fibre et la matrice déterminent généralement le type de liaison entre ces deux dernières. Cependant, les propriétés morphologiques et la capacité de diffusion de chaque matériau sont aussi déterminantes pour la compréhension des phénomènes dans la région de l'interface fibre/matrice. L'interface dans les composites à renforts fibreux est une surface formée par une frontière commune de fibre et de matrice pour le transfert de charges mécaniques. Les propriétés physiques et mécaniques de l'interface sont différentes de celles de la fibre et de la matrice. L'interphase est une région de structure et de composition différente autour de l'interface fibre-matrice. La Figure 1-6 illustre schématiquement le concept de l'interphase tridimensionnelle entre fibre et matrice.

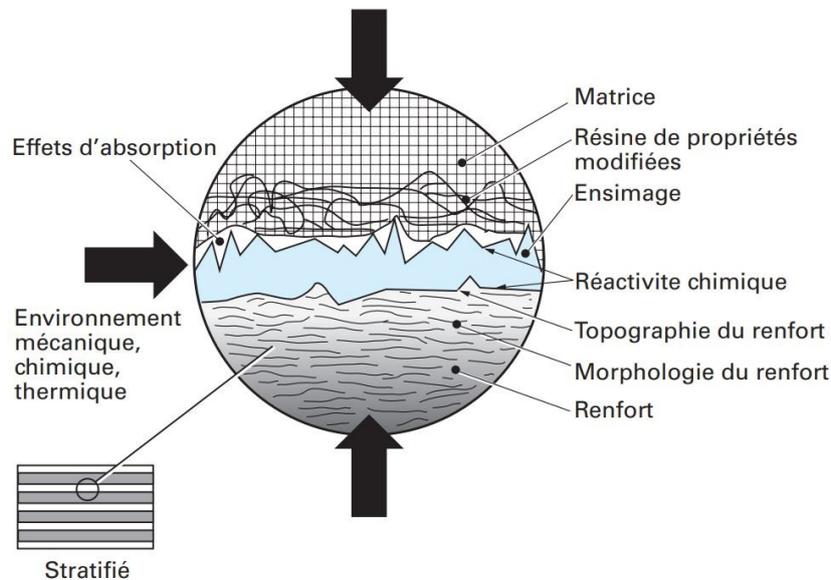


Figure 1-6 : Illustration schématique des composants de l'interphase entre fibre et matrice dans un composite ([32] adapté de [33])

Plusieurs facteurs peuvent donc influencer l'interface et le transfert de charge entre fibres et matrice. Afin d'améliorer l'adhésion, la fibre est traitée chimiquement ou physiquement. Dans le cas des fibres de verre ou de carbone, la fibre est revêtue d'une substance chimique dite ensimage qui dépend du type de la fibre et de la matrice. Les phénomènes mis en jeu au niveau de l'interface peuvent être décrits par différents mécanismes majeurs tels que l'adsorption et le mouillage, l'attraction électrostatique, la liaison chimique, la liaison par réaction d'échange et la liaison mécanique.

#### Adsorption et mouillage

Un bon mouillage de la fibre par la matrice est important pour une bonne consolidation des composites. La liaison due au mouillage implique des interactions d'électrons à l'échelle atomique. Le mouillage peut être quantitativement exprimé en termes de travail thermodynamique d'adhérence,  $W_A$ , qui représente le travail thermodynamique nécessaire pour créer une surface solide-vapeur et une surface liquide-vapeur en séparant l'interface solide-liquide.

$$W_A = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} + \gamma_{SL}$$

Avec  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$ , et  $\gamma_{SL}$  sont les énergies libres de surface du liquide, du solide et de l'interface solide-liquide, respectivement. Un bon mouillage ne se produit que lorsque l'énergie de surface de la fibre ( $\gamma_{SV}$ ) est supérieure à celle de la matrice ( $\gamma_{LV}$ ). Les mesures d'angle de contact sont extrêmement utiles pour déterminer la mouillabilité de la surface des fibres par la matrice [34,35].

#### Enchevêtrement moléculaire et interdiffusion

Une interdiffusion peut avoir lieu entre les atomes ou les molécules au niveau de l'interface. Les chaînes de polymère de chaque composant s'enchevêtrent ensemble formant une zone intermédiaire de nature

particulière. Les liaisons entre les chaînes, la longueur des chaînes, ainsi que le nombre de liaisons mises en jeu au niveau de l'interface déterminent la force d'adhésion fibre/matrice [36].

#### Réaction chimique

Cette liaison a lieu lorsque des groupes chimiques d'une surface A réagissent avec des groupes compatibles d'une surface adjacente B. La force de la liaison dépend étroitement du type de la liaison ainsi que du nombre de liaisons par unité de surface. Par exemple, le traitement d'oxydation des fibres de carbone favorise une meilleure interface avec différents types de polymères [37] et les groupes fonctionnels existant sur la surface des fibres de carbone comprennent les liaisons – COOH, C-OH et C=O [38]. En plus de ce traitement de surface, les fibres de carbone subissent une étape de revêtement généralement déposé à l'aide des solutions de polymères telles qu'une résine de polyester aromatique, résine de polyester-polyuréthane aromatique et résine époxy aromatique modifiée amine [39,40]. Pour les fibres de verre utilisées comme des renforts dans des matrices thermodurcissables, elles sont généralement revêtues d'organosilanes tels que les silanols ( $\text{SiH}_4\text{O}$ ) qui réagissent dans un premier temps avec la surface de la fibre et puis avec le polymère thermodurcissable au moment de l'imprégnation [41].

#### Attraction électrostatique

Ce type de liaison peut se produire lorsqu'il y a une différence de charge électrostatique entre les constituants au niveau de l'interface. La force de liaison dépend dans ce cas de la densité surfacique de charge. Cette force est généralement faible et participe peu à la liaison finale fibre /matrice.

#### Emboîtement mécanique

L'accrochage mécanique intervient lorsque les surfaces sont intimement en contact en occupant les géométries adjacentes. L'existence ou la formation d'ondulations ou de cavités au niveau de la surface peut permettre une meilleure adhésion fibre /matrice. Les différentes modifications de la morphologie de surface donnent lieu à des sites d'ancrage plus visibles sur les fibres de carbone qui ont généralement des surfaces rugueuses, permettant ainsi une accroche mécanique. À noter que la résistance au cisaillement longitudinal peut être importante selon le degré de rugosité de la surface [42].

### **II. 3. 4. Traitement des fibres de carbone**

Le traitement de surface de la fibre de carbone a deux rôles principaux, similaires à ceux appliqués pour les fibres de verre. L'un des objectifs principaux est de protéger la fibre, d'empêcher la rupture de filaments individuels et d'améliorer la manipulation des filaments de carbone très fins, généralement de 5 à 8  $\mu\text{m}$  de diamètre, dont certains peuvent s'écarter de la mèche lors des opérations de tissage par exemple. Le second rôle est d'assurer la compatibilité avec le processus de mise en œuvre, dont le choix peut être dicté dans une certaine mesure par la résine polymère qui sera utilisée. Le traitement améliore les propriétés mécaniques, telles que la résistance à la compression et la résistance au cisaillement

interlaminaire du produit final. Généralement, les traitements de surface des fibres de carbone sont souvent effectués après la sortie des fibres du four de carbonisation et peuvent être divisés en traitements oxydants et non oxydants.

#### Traitements oxydants

Il existe différentes méthodes de traitement oxydant, notamment l'oxydation à sec en présence de gaz, le traitement au plasma et l'oxydation humide [43]. Les traitements oxydants à secs sont normalement effectués avec de l'air, de l'oxygène et du CO<sub>2</sub> à des températures basses ou élevées [44]. Le brevet posé par Scola et al. [45] consiste à traiter les fibres de carbone en les chauffant pendant une durée de 0.1 à 60 secondes à une température 1000 °C à 1500 °C dans un atmosphère d'azote contenant de 0.1 à 1.8% en volume d'oxygène. Le traitement au plasma est devenu une méthode courante pour améliorer l'adhérence fibre-matrice depuis les années 1990 [46,47]. Le plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé contenant des électrons, des radicaux, des ions et des atomes ou molécules neutres. Le principe d'un traitement au plasma est la formation d'espèces actives dans un gaz induit par un transfert d'énergie approprié. Les gaz typiquement utilisés pour créer un plasma sont l'air, l'oxygène, l'ammoniac, l'azote et l'argon. Erden et al. ont employé une méthode d'oxydation par plasma atmosphérique en continue pour introduire des fonctions oxygénées sur les surfaces des fibres de carbone dans le but d'améliorer l'adhésion interfaciale entre ces fibres traitées et une matrice en polyamide 12. Les résultats ont montré une augmentation de la résistance au cisaillement interfacial (IFSS) de 40 à 83 MPa pour un traitement en continue pendant 4 minutes. Ceci est attribué à la teneur en oxygène de la surface qui a passé de 7% à 16% et donc qui a donné plus de liaisons hydrogène entre les fibres et le PA 12. Ce traitement a permis l'introduction des groupes polaires contenant de l'oxygène sur la surface des fibres ce qui les a rendues plus hydrophiles [48].

Un certain nombre d'agents oxydants en phase liquide (par exemple l'acide nitrique, le permanganate de potassium, le dichromate de potassium, le peroxyde d'hydrogène et le bicarbonate d'ammonium) ont également été utilisés pour traiter la surface des fibres de carbone [43]. Cependant, l'oxydation anodique ou anodisation est la technique la plus largement utilisée comme traitement des fibres de carbone du commerce car elle est rapide, uniforme et adaptée à la production en masse [49,50]. Les fibres de carbone agissent comme une anode dans un bain d'électrolyte approprié. Un potentiel est appliqué à la fibre pour libérer de l'oxygène à la surface. Les électrolytes typiques comprennent l'acide nitrique, l'acide sulfurique, le nitrate de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde d'ammonium, etc. [47].

#### Traitements non oxydants

Les méthodes de traitement non-oxydant comprennent le dépôt d'une forme active de carbone, la polymérisation au plasma et le greffage de polymères sur la surface de la fibre [51]. De nombreuses vapeurs organiques polymérisables sont utilisées pour les procédés de polymérisation au plasma, telles que les monomères de polyamide, des silanes, de propylène et de styrène.

*L'ensimage des fibres de carbone « Sizing »*

L'ensimage des fibres de carbone fait référence au revêtement de matériaux organiques appliqué à la surface des fibres lors de la fabrication. Ce traitement est réputé protéger la surface de la fibre des dommages et faciliter leur manipulation pendant les étapes de tissage et de drapage. Il sert aussi à créer un lien chimique entre la surface de la fibre et la matrice et donc à améliorer leur adhésion [52].

L'ensimage peut être réalisé par dépôt de polymères à partir de solutions sur la surface des fibres. Les fibres passent dans un bain d'ensimage rempli de solutions organiques. Le choix des matériaux d'ensimage dépend du type de fibre et de la résine, à condition qu'ils soient compatibles avec la matrice, ce qui permet à la résine de s'imprégner dans le tissu de renfort et d'interagir avec la surface des fibres. Les matériaux d'ensimage typiques comprennent l'époxy, l'uréthane, le polyester ainsi que d'autres polymères. La quantité d'ensimage ajoutée est comprise entre 0,5 et 1,5% en masse de la fibre et l'épaisseur de la couche déposée est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres [53]. En étudiant l'effet d'ensimage sur l'accroche des fibres de carbone à une matrice en époxy, Drzal et al ont montré que la couche d'ensimage créait une couche d'interface ductile entre la fibre et la matrice, ce qui améliorait la résistance au cisaillement interfacial [54]. Une autre étude sur l'influence de l'ensimage sur la résistance au cisaillement interfacial des fibres a été menée par Dai et al. sur des fibres de carbone T300B et T700SC avec et sans ensimage [55]. Il a été trouvé que les fibres désensimées présentent une concentration plus faible des atomes de carbone actif (en liaison avec de l'oxygène ou de l'azote), une énergie de surface polaire moins importante, une énergie de surface dispersive plus importante et une résistance au cisaillement interfacial plus élevée.

L'ensemble de ces traitements sont d'une grande importance sur la qualité de l'interface fibre matrice et sur l'intégrité structurelle des composites et leur capacité de transfert de charge efficace de la fibre à la matrice [56]. Drzal et Madhukar ont établi la corrélation entre la résistance de la liaison d'interface et les propriétés mécaniques des composites en fibre de carbone/époxy via plusieurs essais mécaniques à l'échelle de la fibre et du composite. Les résultats sur des fibres de carbone testées comme reçues (sans traitement de surface), des fibres avec un traitement de surface (électrochimique oxydant) et des fibres avec un traitement de surface et un ensimage (traitement électrochimique oxydant et un ensimage époxy d'épaisseur de 100 à 200 nm) montrent la dépendance des propriétés du composite au traitement effectués. En effet, la résistance au cisaillement interfacial des fibres est passée de 37,2 MPa pour les fibres non traitées à 68,3 MPa pour les fibres traitées et à 81,4 MPa pour les fibres traitées et ensimées. Le module de traction longitudinal du composite est passé quant à lui de 130 GPa pour les fibres non traitées à 138 GPa et 150 GPa respectivement pour les fibres traitées et les fibres traitées et ensimées. Les améliorations similaires sont enregistrées sur la contrainte à la rupture ainsi que sur les propriétés transversales. L'identification des modes de rupture après des essais de fragmentation sur des fibres unitaires a montré que le mode de rupture des fibres traitées et ensimées est lié à la rupture de la matrice, tandis que les fibres non traitées présentaient un mode régi par le décollement par friction. Finalement,

la résistance au cisaillement interlaminaire (ILSS) est passée de 47,5 MPa pour le cas des fibres non traitées à 93,2 MPa pour les fibres traitées et ensimées, ce qui prouve la dépendance des propriétés mécaniques aux conditions de l'adhérence et d'accroche interfaciales entre les fibres et la matrice. Zhang et al. ont aussi étudié l'impact de l'ensimage sur les surfaces des fibres et les propriétés des interfaces des composites fibres de carbone/époxy [39]. Des observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB) confirment le rôle de l'ensimage dans l'amélioration de la qualité de surface des fibres comme le montre la Figure 1-7 sur des fibres non ensimées, et après un traitement d'ensimage en utilisant deux formulations différentes.

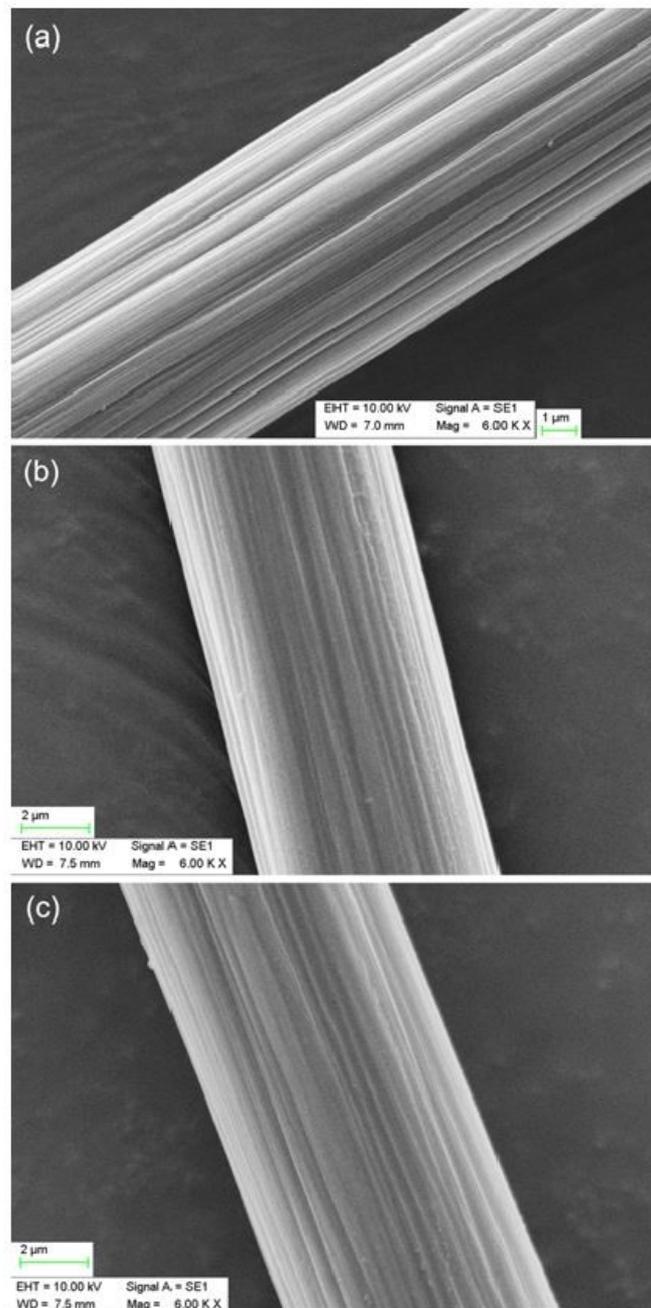


Figure 1-7 : Images du MEB des différentes fibres de carbones : a) non-ensimées, b) ensimées avec un agent « HIT » et c) ensimées avec un agent « J-1 » [39]

Des analyses de la composition chimique ainsi que des énergies de surface ont montré que les fibres ensimées avaient plus de groupes fonctionnels à la surface et que leurs énergies de surface et leurs polarités étaient plus élevées. Ceci est traduit par une meilleure mouillabilité des fibres ensimées et donc une meilleure qualité d'interface. Finalement, les propriétés de cisaillement interlaminaire sont améliorées d'au moins 18%.

### **II. 3. 5. Matrices pour des applications nautiques**

*Dans ce paragraphe, nous présentons les principales matrices utilisées dans la construction nautique. Un focus sera fait sur la résine vinylester et la résine thermoplastique Elium, comme étant les matrices utilisées dans le cadre de ces travaux de recherche.*

Pour lier les renforts ensemble, on utilise généralement des matrices qui possèdent des propriétés mécaniques plus faibles que celles des renforts. La matrice prévient l'usure mécanique par frottements des renforts, les protège des attaques des agents chimiques, transfère la charge subie par le matériau et est responsable de plusieurs autres propriétés finales du PRF (plastiques renforcés de fibres). Elles se classent en deux grandes catégories : les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques. Une résine thermodurcissable est une formulation de différents produits appartenant essentiellement à la chimie organique, qui possède la propriété de passer de façon irréversible d'un état liquide à un état solide par le biais de catalyseurs qui déclenchent une réaction chimique généralement exothermique, la réticulation. Les polyesters, les vinylesters, les époxydes et les composés phénoliques sont les polymères principalement utilisés dans la construction navale. Le ratio du mélange résine/durcisseur, la température de durcissement et le temps jouent un rôle clé dans la réticulation de la matrice. Les résines sont généralement post-durcies à des températures élevées pour compléter la réaction de réticulation. Dans les applications navales, cependant, les composants structuraux en composites sont généralement de grande taille et un post-durcissement accéléré n'est généralement pas faisable. Le post-durcissement se produira toujours dans des conditions ambiantes, mais sur une longue période [57]. Il existe cependant des autoclaves de dimensions importantes permettant de post-cuire les structures de grande taille (étuve modulable de 49 m chez Multiplast [58], autoclave de 30 m chez Marsaudon Composites [59], etc.)

Le Tableau 1-6 regroupe quelques caractéristiques physiques et mécaniques des polymères thermodurcissables:

- Résine polyester : C'est un polymère insaturé synthétisé par polycondensation par estérification et réticulé par pontages styréniques sur les doubles liaisons. Ce polymère présente un bon accrochage sur les fibres, un prix relativement bas, mais son retrait est important et sa tenue à la chaleur humide est réduite. Il est également très critiqué pour ses émissions de styrène lors de la fabrication.
- Résine vinylester : C'est une résine produite par l'estérification d'un pré-polymère époxyde avec un acide carboxylique insaturé comme l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. Le

prépolymère produit est ensuite dissous dans un solvant vinylique réactif comme le styrène à une concentration généralement de 35 à 45 % en masse. Elle présente des caractéristiques mécaniques supérieures aux résines polyester avec une faible absorption d'eau et donc une bonne durabilité. Elles sont généralement utilisées pour les structures marines pour leur bonne tenue à la fatigue et un bon comportement à la corrosion. Comme pour le polyester, cette résine relargue du styrène en phase de production et présente donc des risques pour la santé des opérateurs.

- Résine époxyde : C'est un polymère tridimensionnel fabriqué par polymérisation de monomère époxyde avec un durcisseur (ou agent de réticulation) qui peut être à base d'anhydride d'acide, de phénol ou le plus souvent d'amine. Ces résines époxydes sont les plus utilisées dans l'industrie aéronautique. Elles présentent un bon accrochage sur les fibres, un faible retrait au démoulage (de l'ordre de 0,5 %) et des bonnes propriétés mécaniques.

Tableau 1-6 : *Quelques propriétés des grandes familles de résines thermodurcissables [27,31]*

	Unités	Polyester	Vinylester	Époxy
Densité	g/cm <sup>3</sup>	1,14 – 1,43	1,04 – 1,34	1,10 – 1,5
Résistance à la compression	MPa	90 – 200	110 – 127	250
Résistance à la traction	MPa	34 – 103	63 – 85	55 – 130
Élongation à la rupture	%	1,4 – 5,0	4,0 – 9,1	2,0 – 5,0
Résistance à la flexion	MPa	80 – 130	115 – 140	100 – 140
Module de flexion	GPa	3,3 – 3,6	3,1 – 3,8	2,8 – 3,6
Module d'élasticité en traction	GPa	2,1 – 3,6	2,9 – 3,9	2,75 – 5
T° de fléchissement sous charge	°C	80 – 130	85 – 190	45 – 134
Rétrécissement lors de la réticulation	%	5 – 12	5,4 – 10,3	1 – 5
Prix	[\$/Kg]	2,5	4	6-20

### II. 3. 5. 1 Généralités sur le durcissement des résines thermodurcissables

Après avoir mélangé la résine et le durcisseur, le mélange subit deux transitions principales, à savoir la gélification et la vitrification (la formation d'un état vitreux - glass formation). Il s'agit de phénomènes macroscopiques rencontrés au cours de la réaction chimique qui convertit un liquide en solide. La réaction de réticulation commence par la croissance des chaînes. Au fur et à mesure du déroulement de la réaction, des ramifications de chaînes se développent et, à mesure que la masse moléculaire augmente, la viscosité de la résine augmente. Finalement, plusieurs chaînes deviennent liées entre elles à certains points, formant ainsi un réseau de masse moléculaire infinie, appelé le point de gel [60].

La gélification est la formation d'un réseau réticulé et constitue une caractéristique distinctive d'un thermodurcissable. Au point de gélification, un thermodurcissable perd sa capacité d'écoulement et n'est plus malléable. Les temps de gélification sont habituellement mesurés en rhéologie par le temps écoulé entre le début de la réaction et l'obtention d'une viscosité fixée. La vitrification est la formation d'un solide vitreux. Un réseau sera dans l'état caoutchoutique (flexible) si les segments entre les points de jonction du réseau sont flexibles. La Figure 1-8 présente un diagramme de phase généralisé pour le durcissement isotherme d'un système thermodurcissable. Le diagramme est obtenu à partir de plusieurs expériences isothermes où les temps de gélification et de vitrification sont déterminés [60]. Le diagramme montre que le comportement de polymérisation dépend fortement de la température de polymérisation. À haute température ( $T > T_{g\infty}$  avec  $T_{g\infty}$  est la température de transition vitreuse maximale que le système peut atteindre), le liquide gélifie mais ne se vitrifie pas. En contrepartie et à basse température ( $T < T_{gg}$  avec  $T_{gg}$  la température à laquelle la gélification et la vitrification coïncident), le liquide se vitrifie mais ne gélifie pas car les réactions chimiques sont neutralisées par la vitrification. Aux températures intermédiaires ( $T_{gg} < T < T_{g\infty}$ ), le liquide se gélifie puis se vitrifie. Cette plage de températures définit l'intervalle des températures de transformation de la résine [57].

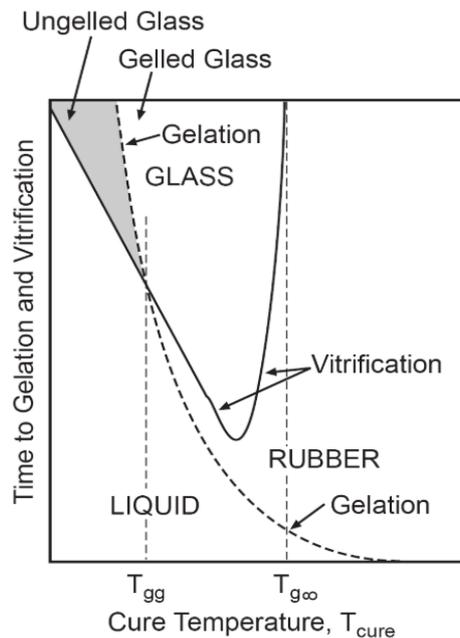


Figure 1-8 : Diagramme de phase du durcissement isotherme pour un système thermodurcissable [61]

Les systèmes de résine thermodurcissable durcissent à température ambiante et ce durcissement initial correspond à une partie importante de la réticulation complète. Cependant, la réticulation doit être étendue à l'ensemble de la matrice par post-cuisson. La post-cuisson peut se produire à température ambiante mais à un rythme très lent. Il est bien établi que le module de Young, la résistance à la traction et la température de transition vitreuse  $T_g$  augmentent après la post-cuisson. De plus, Ziaee et Bagis [62–64] ont constaté que la résistance à la rupture de vinylester augmentait avec la post-cuisson.

### II. 3. 5. 2 Les vinylesters

Les résines vinylesters se rapprochent des résines polyesters dans leur mode de polymérisation radicalaire, mais leurs caractéristiques sont plus proches de celles des résines époxydes. Les vinylesters trouvent une utilisation dans les revêtements, les adhésifs, les stratifiés et les applications électriques. En milieu marin, le revêtement en vinylester des coques et des ponts des bateaux en bois offre une finition dure et résistante à l'usure. Les vinylesters renforcées par des fibres conviennent particulièrement aux grandes structures telles que les coques des bateaux, les réservoirs de stockage de produits chimiques, les canalisations et les revêtements des bâtiments, des parties d'aéronefs, des pales d'hélicoptères et des équipements de sport et de loisirs [65]. Les résines vinylester insaturées sont produites à partir d'acides carboxyliques insaturés réagissant avec une résine époxy, comme indiqué sur la Figure 1-9.

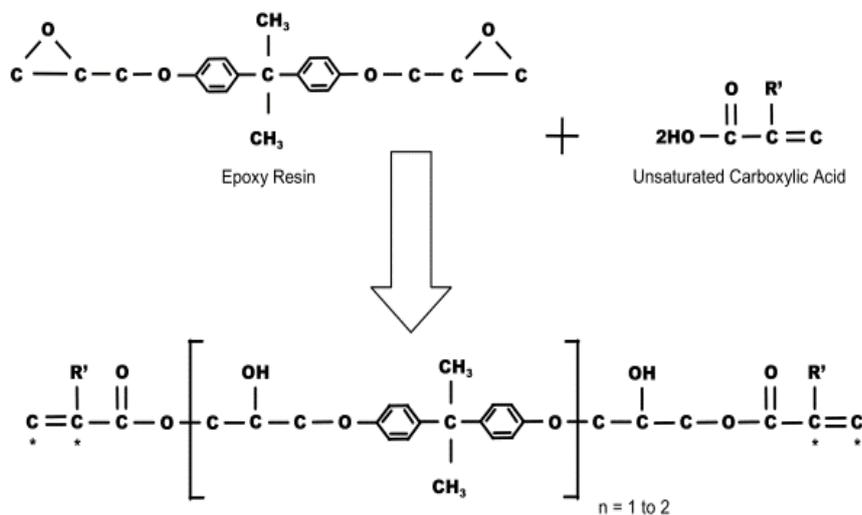


Figure 1-9 : Molécule du vinylester insaturé [66]

L'acide méthacrylique est l'acide carboxylique insaturé le plus utilisés pour les résines vinylester destinées aux applications composites. La molécule de vinylester contient des groupes ester C-O-C et des groupes vinyle C=C. Elle est synthétisée à partir de la réaction du vinylester insaturé et du styrène en présence de catalyseurs. Le styrène sous forme de monomère est utilisé comme diluant dans la résine dans des quantités comprises entre 20 et 60%. Ce dernier réduit la viscosité de la résine et, lors de la polymérisation, il réagit avec la résine pour former des liaisons croisées entre les points non saturés des molécules d'ester vinylique adjacentes (Figure 1-10). La réaction de réticulation se poursuit jusqu'à ce que toutes les doubles liaisons soient consommées ou jusqu'à ce que la réduction de la mobilité des macromolécules empêche tout contact ultérieur entre les radicaux libres et les doubles liaisons [65,67]. Des peroxydes sont utilisés pour favoriser la réticulation et le durcissement des résines vinylester, telles que le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP), le peroxyde de benzoyle et l'hydroperoxyde de cumène. Le catalyseur MEKP est mélangé à la résine et une réaction exothermique aura lieu. Les vinylesters peuvent également être durcis par rayonnement UV et par faisceau d'électrons, ce qui les rend particulièrement utiles dans les formulations de revêtements sans solvant et non polluants. Le vinylester

réticulé est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est comprise entre 105 et 110 ° C [68,69].

Des substituants d'un groupe fonctionnel acide tel que le groupe méthyle protègent le groupe ester contre l'hydrolyse. Ces groupes fonctionnels expliquent la résistance chimique supérieure des vinylesters notamment dans les applications marines. Cependant, l'exposition aux rayons UV peut dégrader de manière significative les propriétés de traction de la résine vinylester [70]. Les vinylesters offrent une meilleure résistance à l'absorption d'humidité ainsi qu'à la corrosion que les résines époxydes.

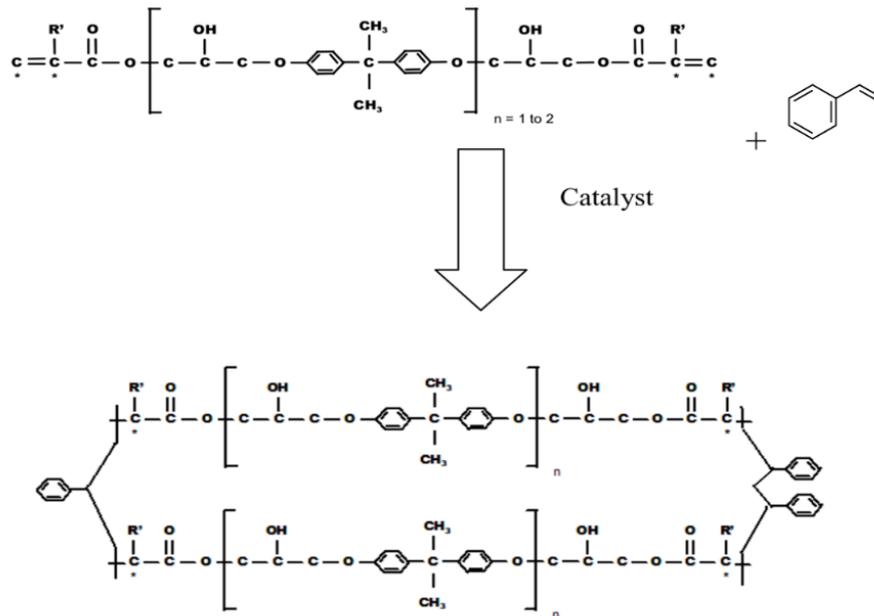


Figure I-10 : Réticulation de la Vinylester [61]

### II. 3. 5. 3 Les résines thermoplastiques

L'utilisation des thermoplastiques comme matrice pour les matériaux composites remonte aux années 1970 pour des applications dans l'aéronautique. Cependant, ces premières études concernaient les thermoplastiques amorphes qui étaient sensibles aux attaques de solvants, donc qui ne conviennent pas aux applications marines. C'est au début des années 1980 que l'introduction du polyétheréthercétone (PEEK), un polymère thermoplastique semi-cristallin, dans des applications non-structurelles pour l'aéronautique suscitara l'attention des chercheurs. Actuellement, il existe un nombre croissant de polymères thermoplastiques disponibles sur le marché. Même si ces matériaux sont étudiés depuis de nombreuses années, ils commencent à peine à trouver des applications dans l'environnement marin [71]. On peut distinguer deux grandes familles des polymères thermoplastiques pour les applications marine : les thermoplastiques à faible coût qui comprennent le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE) et la famille des polyamides (PA 6, PA 6.6, PA 11, PA 12) et d'autres polymères à haute performance tels que le PEEK, la polyétheréthercétone (PEKK), le sulfure de polyphénylène (PPS), le polyétherimide ou encore le polycarbonates (PC). Le choix des matériaux est généralement conditionné par l'application

et l'environnement tels que la température, la salinité et la profondeur. Ces polymères sont majoritairement associés à des fibres de verre ou de carbone, toujours en fonction de l'application et des exigences imposées par le cahier des charges. Ces polymères sont généralement disponibles sous la forme de granulés ou de poudre ce qui forme une limitation sur les méthodes de mise en œuvre. En effet, les thermoplastiques ont des températures de fusion généralement assez élevées (supérieures à 200° C). De plus, leurs viscosités élevées à l'état fondu n'en font pas des candidats idéaux aux procédés conventionnels de mise en œuvre de composites tels que l'infusion de résine ou le RTM (moulage par transfert de résine). Plusieurs techniques de mise en forme peuvent être utilisées pour fabriquer des pièces composites thermoplastiques, selon la forme du produit final (plaques, profilés) et la forme initiale des constituants (matrice et fibres). Généralement, il est assez difficile d'imprégner les fibres avec des polymères thermoplastiques, en particulier parce que la mouillabilité et l'accroche des fibres aux thermoplastiques sont difficiles. Ces difficultés sont à l'origine de développement d'autres alternatives et produits semi-finis tels que les préimprégnés, les tissus hybrides (des renforts sont tissés avec des fils en polymère thermoplastique), les tissus poudrés (pulvérisation de poudre thermoplastique sur des tissus) ou bien des mèches co-mêlées. Pour tous ces semi-produits, le polymère a déjà subi une polymérisation avant sa mise en forme. L'étape de mise en forme finale consiste généralement à chauffer les semi-produits à une température supérieure à la température de fusion pour ensuite appliquer une pression ce qui permet la diffusion des chaînes polymères longues afin de consolider la pièce composite dans l'empreinte d'un moule et d'obtenir des pièces de haute qualité avant de les refroidir. Parmi les techniques de mise en forme des semi-produits thermoplastiques on peut citer l'autoclave et le moulage par compression généralement limités à des pièces de faibles dimensions (quelques mètres).

Il existe aussi sur le marché ou en cours de développement des résines thermoplastiques liquides tels que le polyamide 6 anionique (Anionic Polyamide 6 A-PA6) [72,73] et le butylène téréphtalate cyclique (CBT) [74,75]. Ces résines permettent la mise en forme des composites avec des renforts fibreux longs par le biais des techniques couramment utilisées pour les résines thermodurcissables telles que l'infusion. Elles se distinguent par leur polymérisation réactive par voie anionique ou radicalaire in-situ. Plus récemment, une nouvelle résine acrylique thermoplastique appelée Elium® a été développée et mise sur le marché par la société ARKEMA.

#### **II. 3. 5. 4 La résine Elium®**

Développé en 2013, il s'agit d'un polymère acrylique thermoplastique possédant une viscosité initiale de l'ordre de 100 cPs, très proche de celle de certaines résines vinylester ou polyester. En la mélangeant avec l'initiateur adéquat, une réaction exothermique s'opère conduisant à une polymérisation radicalaire (Figure 1-11). La polymérisation in-situ de la résine Elium conduit à une résine thermoplastique avec un poids moléculaire élevé, des performances mécaniques élevées notamment à l'impact, des tolérances élevées aux dommages et une liaison chimique optimisée à l'interface de la fibre [76]. La polymérisation radicalaire est exothermique et lorsque des pièces à grande taille ou épaisses (12 mm ou plus) sont

infusées, la température interne des composants peut dépasser le point d'ébullition (100 °C) de la résine, provoquant des porosités et des imperfections [77].

Dans une récente étude menée sur les cinétiques de polymérisation de l'Elium 150, l'énergie d'activation de la réaction de polymérisation est aux alentours de 43,6 kJ/mol, ce qui est comparable aux valeurs retrouvées dans la littérature sur la polymérisation des résines acryliques. De plus, la réaction de polymérisation présente un ordre non entier ( $n \sim 1.06$ ), qui est associé à des mécanismes de réaction complexes [78].

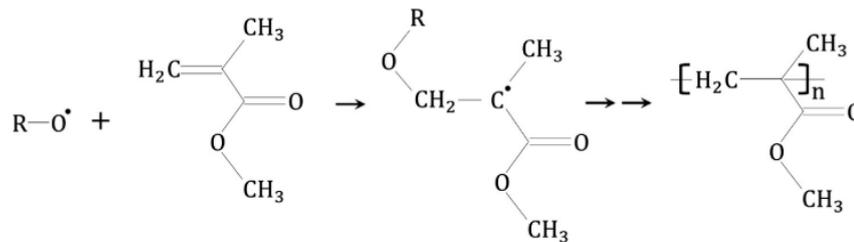


Figure 1-11 : Polymérisation radicalaire du monomère de méthacrylate de méthyle (MMA) en polymère de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) avec initiateur de peroxyde [79]

Cette résine offre l'avantage d'être infusible à température ambiante et est donc adaptée à tous les processus de transformation relatifs aux thermodurcissables. De plus, des taux de conversion élevés peuvent être atteints sans nécessiter de post-cuisson [78]. Cependant, il est recommandé d'effectuer une étape supplémentaire de post-cuisson de 4 h à 80 °C pour maximiser ses propriétés mécaniques et obtenir un comportement mécanique comparable à celui des matrices thermodurcissables telles que les époxy. Toutefois, il a été montré qu'à température ambiante, la conversion de l'Elium 150 (98,8% en masse de résine et 1,2% d'initiateur Luperox 78) n'est pas complète et qu'un cycle thermique en 3 étapes est nécessaire pour atteindre un degré de polymérisation de 100% [78]. En effet, l'étude rhéologique de la réaction de polymérisation présentée par la Figure 1-12 montre un premier plateau à viscosité constante qui est associé à une période d'induction précédant l'étape d'initiation jusqu'à une température d'environ 40 °C. Au-delà, l'augmentation importante de la viscosité est associée à l'initiation de la réaction de polymérisation après la décomposition du peroxyde. À partir de ce point, les monomères sont perturbés par les radicaux libres, lesquels commencent à se propager et forment des chaînes polymères plus longues. Ensuite, vu que la température continue d'augmenter, l'énergie disponible est de plus en plus importante, ce qui entraîne une augmentation exponentielle de la courbe de viscosité (Figure 1-12). Ceci est associé à la continuité de la réaction de polymérisation, thermiquement activée.

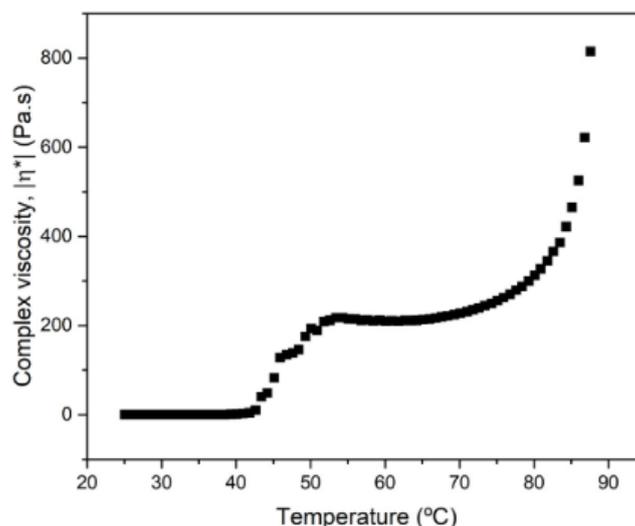


Figure 1-12 : Viscosité complexe du système de résine acrylique ( $\eta^*$ ) en fonction de la température [78]

La comparaison des principales propriétés mécaniques entre deux résines époxy avec des durcisseurs différents et les résines Elium 188 et Elium 150 est donnée par le Tableau 1-7. Les résultats montrent une légère différence de densité et d'allongement à la rupture, tandis que les modules de traction, de compression et de résistances maximales sont assez proches.

Tableau 1-7 : Comparaison des propriétés mécaniques des résines Époxy et Elium

	Époxy SR 8100/ SD 8824 [Fiche technique]	Époxy SR8100/ SD 4771 [Fiche technique]	Elium 188 et Elium 150 [Fiches techniques]
Masse volumique [g/cm <sup>3</sup> ]	1,15	1,15	1,19
Module de traction [GPa]	2,90	3,4	3,3
Résistance à la traction [MPa]	60	78	76
Module de flexion [GPa]	2,97	3,36	3,25
Résistance à la flexion [MPa]	108	109	130
Allongement à la rupture [%]	3,2	3,6	6

Dans une étude expérimentale récente pour la fabrication d'une pale d'éolienne en utilisant l'Elium 188, Murray et al. ont constaté que cette résine s'évapore à température ambiante [80]. On note également que l'Elium 188 réticule très rapidement avec le durcisseur proposé par le fabricant ce qui permet de raccourcir les cycles de fabrication, mais qui augmente l'effet exothermique. Bhudolia et al. ont montré que la température de transition vitreuse  $T_g$  de l'Elium 280 est comprise entre 110° C et 120° C [81].

Cette résine, potentiellement recyclable, a été utilisée par ARKEMA pour produire un bateau monolithique infusé en fibre de carbone. Ce bateau mesure 6,5 m de longueur et, engagé dans des courses de la classe des « mini 6.50 », a traversé l'Océan Atlantique [82]. Une autre application de cette résine s'oriente vers l'énergie renouvelable, où un prototype de pale d'éolienne de 9 m de longueur a été produit au Laboratoire National des Énergies Renouvelables aux États-Unis [80]. Plus récemment,

un Multi 50 (multicoque de course de 50 pieds de longueur (~15 m)) a été mis à l'eau en septembre 2020 par ARKEMA et l'équipe *Lalou Multi* [83]. La coque de ce trimaran est entièrement fabriquée par un composite à matrice Elium avec des parties en résine Elium recyclée.

Bien que le recyclage mécanique, par réduction de taille, réincorporation et compoundage, soit possible pour les composites à matrice en Elium, l'avantage de la recyclabilité se base sur la méthode de dépolymérisation. Ayant une formulation très proche du PMMA, les résines Elium ont la capacité unique d'être dépolymérisées dans des conditions bien définies permettant la récupération à la fois du monomère réutilisable dans la production d'une nouvelle résine et du renfort en fibres de verre ou de carbone. Ce potentiel de recyclabilité fera l'objet des travaux du chapitre 3 de ce manuscrit.

### **II. 3. 6. Méthodes de mise en œuvre**

Il existe de nombreuses méthodes pour fabriquer des pièces composites. Certaines méthodes ont été empruntées (moulage par injection dans l'industrie du plastique, par exemple), mais beaucoup ont été mises au point pour répondre à des problèmes de conception ou de fabrication spécifiques liés aux composites. Le choix d'une méthode pour une pièce particulière dépendra donc des matériaux, de la conception de la pièce, de sa forme, de sa taille et de l'utilisation finale ou de l'application. Dans la construction navale, on distingue principalement 2 procédés :

- Les procédés manuels de transformation
- Les procédés de transformation par moulage

Les technologies manuelles de transformation des composites représentaient 21% du secteur français en 2002 [84], mais ces pratiques sont pointées du doigt par les directives européennes limitant les émissions de styrène (COV<sup>1</sup>). La méthode de fabrication la plus basique pour les composites à matrice thermodurcissables est le moulage au contact (Figure 1-13), qui consiste généralement en une succession d'opérations manuelles. La première étape est le nettoyage, cirage et lustrage du demi-moule pour assurer le démoulage ultérieur et pour garantir un état de surface bien lisse, une couche de gel-coat est aussi appliquée dans les chantiers navals pour protéger la future structure contre l'eau et l'humidité. L'étape suivante consiste à déposer manuellement les couches de fibres, qui sont successivement imprégnées de résine, à l'aide d'un rouleau, d'une brosse ou d'une raclette jusqu'à obtention de l'épaisseur finale désirée. L'élimination des inclusions d'air par un rouleau débulleur est une étape essentielle. Pour cette technique de moulage, la seule pression exercée est celle produite par l'opérateur.

---

<sup>1</sup> COV : composés organiques volatils, tels que le styrène

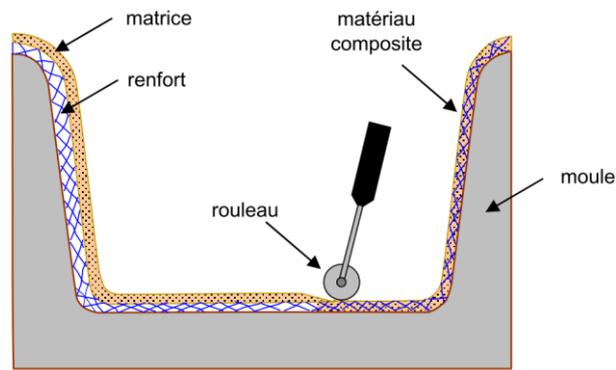


Figure 1-13 : Principe du moulage au contact [31]

Une autre technique est le moulage par projection simultanée, généralement utilisé pour les coques et les ponts de bateau et pour autres formes relativement complexes, mais pour lesquelles les sollicitations mécaniques restent modestes. Dans le procédé de projection simultanée, la résine catalysée (viscosité de 500-1 000 cPs) et la fibre de verre sont pulvérisées simultanément dans le moule. Une autre option est l'imprégnation au rouleau, qui pompe la résine dans un rouleau similaire au rouleau à peinture. Au cours des dernières étapes du processus de pulvérisation, les travailleurs compactent le stratifié à la main à l'aide de rouleaux débulleurs. Ces méthodes de moulage au contact, qui étaient autrefois des méthodes de fabrication très répandues, ont commencé à perdre leur popularité. Les réglementations fédérales en vigueur aux États-Unis et des règles similaires dans l'UE ont imposé des limites à l'exposition des travailleurs aux émissions de COV et de polluants atmosphériques dangereux et aux émissions de ces polluants dans l'environnement. Le styrène, le monomère le plus couramment utilisé comme diluant dans les résines thermodurcissables, figure sur les deux listes. Bien que le moulage au contact soit remplacé par des méthodes plus rapides et techniquement plus précises (comme l'infusion sous vide), il est encore largement utilisé pour la réparation de pièces et des coques endommagées.



Figure 1-14 : Infusion du pont du voilier monocoque Mini 6.50 d'ARKEMA en 2016 [85]

La plupart des fabricants emploient aujourd'hui une technique d'infusion sous vide (Figure 1-14). Cette technique consiste à placer un film d'ensilage (bâche à vide) en plastique sur l'empilement des renforts

secs avec le nombre des plis non-impregnés souhaité. L'ensemble est scellé aux bords du moule pour former un joint étanche au vide. Les flexibles d'évacuation de l'air et l'entrée de la résine, sont alors connectés d'une manière étanche, puis l'air est évacué de l'espace entre le film en plastique et l'empilement en utilisant une pompe à vide. Pour les structures plus larges, la résine pénètre dans la structure par des ports et des lignes d'alimentation placés à des endroits stratégiques, il s'agit du "collecteur". La résine est aspirée à travers les renforts par le biais d'une série de canaux intégrés facilitant leur mouillage. L'aspiration de l'air et la mise sous vide du montage non seulement consolide et compacte le stratifié, mais élimine également l'air piégé dans la matrice pénétrante qui créerait sinon des porosités indésirables dans la structure puisqu'affaiblissant le composite. Cette technique favorise une cadence de production plus importante et permet aussi de limiter l'exposition des travailleurs aux COV et donc d'améliorer les conditions de travail. L'infusion de résine a trouvé une application particulièrement significative dans la construction de bateaux, car elle permet aux fabricants d'infuser des coques entières, des structures de pont et des pièces profilées planes en une seule étape. Les avantages de la méthode d'infusion de la résine par rapport au moulage au contact reposent sur le produit final en termes de performances, productivité et qualité contrôlée ainsi que des considérations environnementales et écologiques. En contrepartie, parmi les inconvénients de l'infusion on peut citer les coûts élevés et la nécessité d'une main d'œuvre qualifiée, sans oublier la quantité de déchets de production et de consommables plus élevée.

Il existe par ailleurs d'autres procédés de fabrication des pièces de taille réduite par rapport à celles fabriquées par moulage au contact ou par projection simultanée. Ces méthodes sont plus orientées vers la production moyenne et grande série et les pièces techniques. Un exemple c'est le moulage par injection de résine (Resin Transfer Molding ou RTM) qui consiste à imprégner un renfort placé à l'intérieur d'un ensemble de moule et contre-moule fabriqués généralement en acier. Ce procédé de moulage convient à la réalisation de pièces profondes et de formes compliquées mais de taille relativement réduite en comparant au procédé d'infusion.

### **III. La durabilité des composites**

Depuis près de 70 ans, les matériaux composites à matrices polymères organiques sont utilisés dans la construction navale. Insensibles à la corrosion et résistant bien aux environnements agressifs, ces matériaux ont trouvé naturellement un champ d'application qui ne cesse de s'élargir [86]. La durabilité à long terme dans un environnement marin est alors essentielle pour ces structures. Par définition, la durabilité est la capacité à résister à un vieillissement. Dans le cadre de notre étude, la durabilité se limitera à la capacité d'un matériau à conserver ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques d'origine lorsqu'il est immergé dans l'eau de mer.

### III. 1. Vieillessement en milieu marin : Les mécanismes de diffusion

Le vieillissement des matériaux est l'évolution à long terme des propriétés des matériaux sous une contrainte d'utilisation, une exposition à des facteurs chimiques particuliers ou du fait de l'usure du matériau. Le phénomène de vieillissement hydrique résulte de la diffusion de l'eau à l'intérieur du matériau, induisant des changements chimiques et physiques. En général, ces changements ne sont pas bénéfiques pour le comportement de ce type de matériau. La diffusion de l'eau dans les composites est un phénomène complexe impliquant des mécanismes spécifiques qui dépendent de la chimie de la résine et de son hydrophilie, de l'interface fibre/matrice et des paramètres de mise en œuvre.

#### III. 1. 1. Diffusion de l'eau dans les matrices polymères

Les métaux, les verres, certains matériaux céramiques sont imperméables, mais ce n'est pas le cas des matériaux polymères. La diffusion est le processus par lequel la matière est transportée d'une partie d'un système à l'autre à la suite de mouvements moléculaires aléatoires; c'est la définition du processus de diffusion proposée par Crank en 1975 [87]. Dans le cas de l'environnement marin, la matière transportée sera constituée principalement de molécules d'eau et d'autres composants chimiques tels que les sels dissous.

La diffusion ou la sorption est un processus moléculaire où les molécules d'eau se déplacent à travers les chaînes de polymères, d'une région de concentration plus élevée à une autre de concentration plus faible. C'est donc un processus dynamique et qui dépend de plusieurs paramètres tels que la température, la composition chimique du solvant et de l'état de contrainte interne de la structure. Lorsqu'un échantillon de polymère est immergé dans l'eau, cette dernière progresse jusqu'au cœur du matériau jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique. Une schématisation explicative de la pénétration des molécules d'eau entre les chaînes macromoléculaires d'un polymère est donnée par la Figure 1-15.

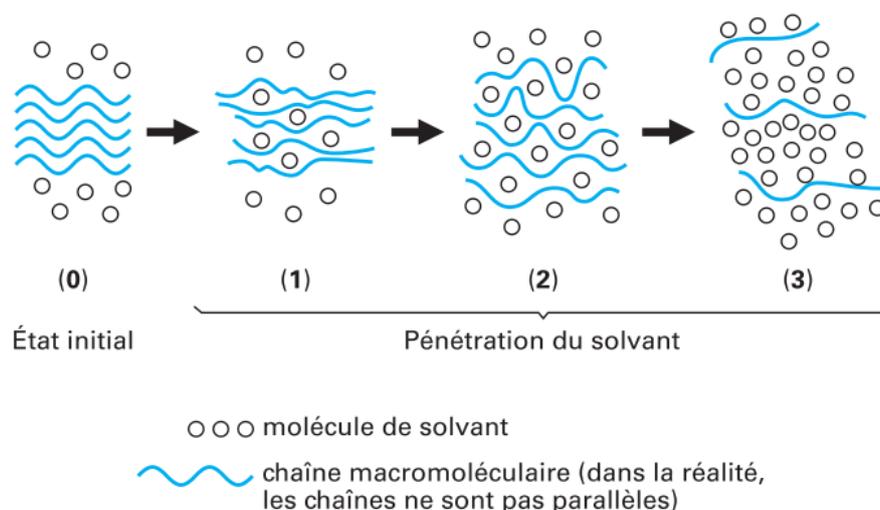


Figure 1-15 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère thermoplastique [88]

La vitesse de ce transport de molécules d'eau à travers le matériau polymère est caractérisée par le coefficient de diffusion  $D$ , habituellement exprimé en  $m^2/s$ . Ce mouvement des molécules d'eau est décrit par des lois de diffusion et est réversible (désorption).

### **III. 1. 1. 1 Les mécanismes de diffusion**

Les résines absorbent l'eau du milieu ambiant par leurs couches superficielles jusqu'à atteindre l'équilibre avec l'environnement. Deux approches ont permis historiquement de décrire ce phénomène de diffusion dans les polymères [89]:

#### **III. 1. 1. 1. 1. Approche volumique :**

L'approche volumique est basée sur la théorie du volume libre qui est l'espace dans la matière solide ou liquide qui n'est pas occupé par des molécules de polymère ou d'autres atomes. Selon Diamant et al.[89] et Adamson [90], la concentration d'eau dans la résine époxy à l'équilibre est gouvernée par le volume libre, c'est-à-dire que l'eau absorbée occupe essentiellement les microporosités ou les autres défauts morphologiques dans le réseau polymère qui créent des voies préférentielles de diffusion. Cette approche néglige alors l'existence des sites hydrophiles du réseau et donc l'interaction entre les groupements polaires et les molécules d'eau et évoque l'hypothèse de formation des clusters (agglomération de plusieurs molécules d'eau) dans les volumes libres entre les chaînes macromoléculaires du réseau.

À l'échelle du composite, des micro-vides peuvent par ailleurs être présents dans la structure du fait d'une maîtrise imparfaite de la mise en œuvre comme un dégazage insuffisant lors des cycles de cuisson et de post-cuisson adoptés [91–93]. De plus, la réticulation et la différence de coefficient de dilatation des deux composants (matrice et renforts) peuvent entraîner un phénomène de retrait et créer ainsi des décollements entre les renforts et la matrice du fait des contraintes thermiques [94]. Au cours de la diffusion, les molécules d'eau se déplacent d'un site à l'autre avec une énergie d'activation. L'eau est alors considérée comme de l'eau libre [89,95]. Selon les travaux de Thomason [91,96], la vitesse de la sorption d'eau et la teneur en eau à la saturation d'un composite fibres de verre/époxy dépendent principalement du taux de porosité.

La quantification de la fraction du volume libre d'un système de résine se fait en calculant le rapport du volume libre et du volume total. Cette fraction peut être reliée aux coefficients viscoélastiques intrinsèques du polymère qui sont obtenus grâce à l'équivalence temps-température de la loi de William-Landel-Ferry (Loi WLF). Selon Cukierman et al., la fraction du volume libre dépend surtout de la densité de la réticulation d'un polymère et donc à la flexibilité des chaînes pour un polymère thermodurcissable [97].

#### **III. 1. 1. 1. 2. Approche moléculaire :**

L'approche moléculaire est basée sur l'interaction entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polymère [92,95]. Par exemple, la capacité d'absorption d'eau des résines époxydes résulte de la présence sur la chaîne du polymère de groupes  $-OH$  attirant les molécules d'eau polaire. Selon cette approche, les molécules d'eau ne sont pas concentrées dans les défauts morphologiques du polymère et elles ne sont pas réparties au hasard non plus, mais elles sont fixées sur des sites hydrophiles comme la fonction hydroxyle, amine ou ester selon le système de résine. La diffusion de l'eau se fait le long des groupements polaires présents sur les chaînes du polymère [98]. Les sites hydrophiles présents dans le matériau se lient doublement (et parfois triplement) avec les molécules d'eau au moyen de liaisons hydrogènes. La diffusion s'effectue alors par un processus de piégeage. La molécule d'eau liée à un site, acquiert une énergie suffisante  $E_a$  (énergie d'activation) pour se libérer et migrer vers un nouveau site (Figure 1-16). L'eau n'est alors plus considérée comme de l'eau liquide « libre », c'est de l'eau dite « liée » [7,89,90,95]. Dans ce cas-là, le nombre des sites hydrophiles de la résine capable d'établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau affecte les cinétiques et le taux d'absorption maximal d'eau au sein du réseau macromoléculaire [99].

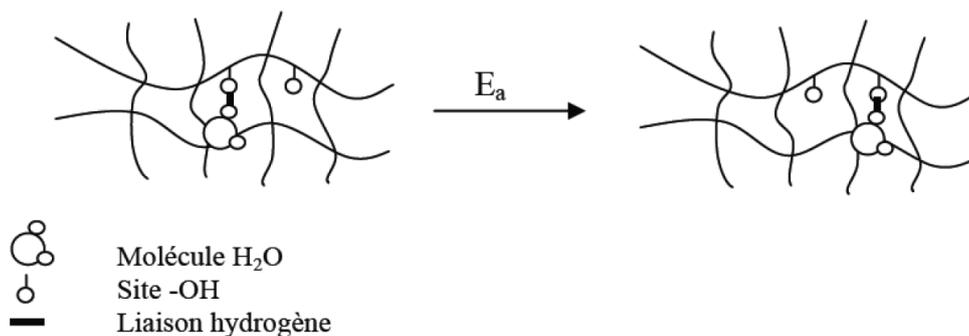


Figure 1-16 : Schématisation de la diffusion de l'eau par une approche moléculaire [100]

Merdas et al. ont montré que le nombre de molécules d'eau absorbée est plus faible que le nombre des groupements polaires présents dans une structure et qu'il augmente paraboliquement avec ce dernier. Ceci est expliqué par la nature des sites hydrophiles qui sont probablement constitués de deux groupes suffisamment proches pour former un complexe avec la molécule d'eau, ce qui explique le fait que seule une partie des groupes polaires est capable de fixer une molécule d'eau et que le nombre de molécules d'eau par groupe polaire augmente pseudo-paraboliquement avec la concentration des groupes polaires [101]. Une classification possible des groupements chimiques selon leur hydrophilie (et donc teneur en eau à saturation  $M_s$ ) est proposée par Colin et Verdu [102] :

- $M_s < 0,1\%$  : Groupes non-hydrophiles : C-H, C-C, C = C, C-F, Si-CH<sub>3</sub> généralement présents dans le Polyéthylène, Polypropylène, silicones, etc.
- $M_s < 3\%$  : Groupes moyennement hydrophiles : Les éthers, les esters et les cétones généralement présents dans le Polycarbonate, le Polyester, PEEK, etc.

- $M_s < 7\%$  : Groupes fortement hydrophiles : Les alcools, les acides et les amides généralement présent dans le Polyamide, l'alcool polyvinylique, l'acide polyacrylique, etc.

### **III. 1. 2. Conséquences physiques et chimiques du vieillissement hydrothermique sur les résines**

La durée de vie d'un matériau est le temps pendant lequel une ou plusieurs propriétés de ce matériau va conserver sa fonctionnalité dans des conditions opératoires bien définies sans avoir la nécessité de le réparer. Cette durée de vie dépend des conditions d'utilisation comme les contraintes mécaniques, des conditions climatiques auxquelles le matériau est soumis et les applications visées (militaires ou civiles, courte, moyenne ou longue exposition, etc.). Le vieillissement est une évolution lente et irréversible d'une ou plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence [103][103]. Le comportement au vieillissement nécessite l'identification des cycles de contraintes en service qui sont appliqués au matériau et l'étude de leur incidence sur la durée de vie. Les conditions opératoires naturelles conduisent généralement à un vieillissement lent. Il est alors nécessaire d'avoir recours à des vieillissements accélérés pour pouvoir prévoir l'évolution du comportement à un instant donné et avec des délais relativement courts et compatibles avec la phase de développement du matériau. Ces vieillissements nécessitent la connaissance des mécanismes directement responsables de la dégradation du matériau et de l'activation des mêmes mécanismes de dégradation que ceux qui seront rencontrés par le matériau en conditions de service. Le terme vieillissement accéléré sous-entend que les effets observés sont qualitativement les mêmes quelles que soient les conditions de vieillissement (température, humidité...), et que seule la vitesse du processus de vieillissement varie. Mais pour prédire avec confiance la durabilité à long terme des matériaux composites immergés dans l'eau de mer et exposés à une série de charges mécaniques, des vieillissements de relativement longues durées sont nécessaires pour atteindre l'homogénéité des effets du vieillissement tout en limitant l'apparition des phénomènes non désirés. Les résultats de ce type d'études sont utilisés pour contrôler les similitudes de comportement par rapport à l'état de référence et aussi pour extrapoler ces effets du vieillissement accéléré aux conditions naturelles de vieillissement. La température est généralement utilisée comme facteur d'accélération du temps, mais le choix de la température elle-même est crucial vu qu'une température trop élevée peut modifier le mécanisme de vieillissement et ne plus être représentatif de celui rencontré en service [104]. Selon Davies, une règle de base conventionnelle pour le choix de température de vieillissement hydrothermique est de se référer à la température de transition vitreuse  $T_g$  du matériau et de proposer la température maximale de vieillissement  $20\text{ °C}$  en dessous ( $T_g - 20\text{ °C}$ ) [11]. Il existe toutefois d'autres moyens pour accélérer le vieillissement tels que la réduction de l'épaisseur et des dimensions des échantillons, ou bien en changeant l'environnement du vieillissement. (eau de mer, eau déminéralisée, etc.) [11,105].

Les types de vieillissement des matériaux polymères peuvent être divisées en deux classes, qui apparaissent souvent de manière simultanée, selon le mécanisme mis en jeu :

- Le vieillissement physique englobe tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique des macromolécules constituant le polymère n'est pas modifiée. Il englobe, les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxation, les phénomènes liés aux transferts de masse comme l'absorption ou la diffusion des molécules.
- Le vieillissement chimique concerne tous les phénomènes impliquant une modification chimique du matériau. Il peut être sous la forme d'un vieillissement thermo-chimique, thermo-oxydatif ou photochimique. Le vieillissement chimique se superpose souvent au vieillissement physique formant un phénomène de couplage. C'est notamment le cas pour l'immersion de polymère dans l'eau où cette dernière joue à la fois un rôle de plastifiant aidant à la relaxation des chaînes macromoléculaires et un rôle de solvant chimique pouvant causer des réactions comme l'hydrolyse.

Le choix des conditions du vieillissement accéléré est alors dépendant de plusieurs paramètres pour pouvoir au mieux corrélérer ces résultats avec ceux obtenus lors des vieillissements naturels.

### III. 1. 2. 1 Vieillissement physique

Dans ce type de vieillissement, la structure chimique du polymère n'est pas modifiée. L'hydrophilie est une des caractéristiques qui gouverne le vieillissement physique des polymères. C'est une propriété moléculaire résultant de l'existence de fortes attractions ou affinités entre certains groupements moléculaires et l'eau comme décrit ci-dessus. Cette caractéristique intrinsèque du matériau peut être identifiée à partir d'essais gravimétriques. L'eau affecte tous les polymères, mais à différents degrés. En effet, l'absorption d'eau est une fonction molaire additive [106] qui peut quantifier la teneur en eau à l'échelle de la structure du polymère (unité monomère). D'après cette hypothèse, la teneur en eau des polymères peut être prédite. Par exemple, les polymères hydrocarbonés et halogénés (PE, PP, PS, PVC, PTFE...) absorbent très peu d'eau, typiquement moins de 0,2% en masse. Pour les polymères comportant des groupements modérément polaires (PMMA, polyesters, polycarbonate...) absorbent entre 0.5 et 2% en masse d'eau. Les polymères à liaisons hydrogène sont très hydrophiles, et même parfois solubles dans l'eau. Les conditions d'exposition influencent aussi la teneur en eau du polymère. En effet, l'effet de la température est fonction de la nature chimique du polymère. Pour des polymères donneurs de liaisons hydrogène tels que les époxy réticulés par des amines, la teneur en eau  $w_m$  est indépendante de  $T$  (entre 20 et 100 °C) ou légèrement décroissante avec  $T$ . Pour les polymères modérément polaires tels que les polyesters ou vinylester,  $w_m$  est une fonction croissante de  $T$ . Si le matériau est moyennement hydrophile, la diffusion de l'eau est fickienne (suit la loi de Fick pour la diffusion) et le coefficient de diffusion  $D$  en  $m^2 \cdot s^{-1}$  ne dépend pas de l'hygrométrie relative, mais de la température. On peut distinguer plusieurs phénomènes qui génèrent du vieillissement physique tel que :

*La plastification par l'eau*

Ce sont les polymères les plus hydrophiles qui subissent ce phénomène. La plastification de la matrice est due à une réorganisation morphologique du réseau et à l'établissement d'interactions secondaires tels que les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et le polymère. Les molécules d'eau brisent les liaisons secondaires entre groupes polaires portés par les chaînes pour établir avec elles des liaisons préférentielles (Figure 1-17) [107].

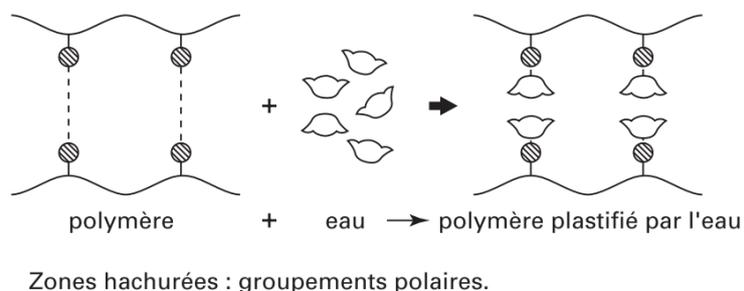


Figure 1-17 : Schématisation des effets de plastification d'une macromolécule d'un polymère [99]

La dégradation partielle de la cohésion mécanique du réseau par le biais de ces liaisons est ainsi à l'origine de l'augmentation de la mobilité moléculaire. La présence d'eau dans le polymère peut entraîner une diminution de la température de transition vitreuse du matériau qui, par exemple pour un système époxyde réticulé par des amines, peut diminuer de 30 à 40 °C pour les systèmes absorbant 2 à 3% d'eau et peut diminuer de 80° pour les systèmes absorbant plus de 6% d'eau tel est le cas du Polyamide 6 [11,106,108]. Ces effets de plastification sont généralement réversibles, c'est-à-dire que les propriétés initiales du matériau sont restaurées après élimination de la quantité d'eau absorbée par dessiccation. Cependant, cette réversibilité peut être altérée en particulier par des ruptures de chaînes se produisant lors de gonflements différentiels. Les caractéristiques des polymères représentatifs de quelques familles des thermodurcissables et du polyamide 6 sont données dans le Tableau 1-8. Le paramètre A représente ici le coefficient de plastification de l'eau.

Tableau 1-8 : Caractéristiques de plastification de quelques polymères thermodurcissables [88] et du polyamide 6 [109]

Polymère	$T_{gp}$ [°C]	A [K <sup>-1</sup> ]	$T_g$ [°C]	$\Delta T_g$ [°C]
Polyester insaturé réticulé par le styrène	102	5,7 E-3	94	8
Époxy réticulé par l'anhydride flexibilisé	67	5,4 E-3	62	5
Vinylester réticulé par le styrène	122	5,8 E-3	109	13
Époxy réticulé par amine de type DGEBA-DDM	187	6,2 E-3	156	31
Époxy réticulé par amine de type TGMA-DDS	247	6,4 E-3	160	87
Polyamide 6	66	-	-9	75

### Gonflements différentiels

Lorsqu'une quantité d'eau pénètre dans un polymère, leurs volumes tendent à s'additionner. Il y a donc un changement de volume et ainsi gonflement. Les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes et

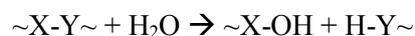
tendent à les écarter. Cependant, la variation globale du volume due à l'eau absorbée ne correspond pas à une loi additive des volumes. Généralement, le volume d'eau absorbé est supérieur au gonflement mesuré [110]. Pour un matériau d'épaisseur  $e$  exposé à un environnement humide, avant d'atteindre un état d'équilibre caractérisé par une distribution homogène de l'eau dans l'épaisseur, il passe graduellement par une série d'états évolutifs. À tout instant  $t_i < t_\infty$  un élément de volume donné, à une distance donnée de la surface, se trouve entre un élément de volume (plus proche de la surface) ayant absorbé plus d'eau que lui-même, et un élément de volume (plus proche du cœur) ayant absorbé moins d'eau. L'absorption d'eau entraînant un gonflement, il y a donc gonflement différentiel d'où contrainte mécanique. Cette contrainte est d'autant plus élevée que le gradient de concentration d'eau est lui-même élevé et que le matériau est rigide. Dans le cas de matériaux à la fois très hydrophiles et très rigides, cette contrainte peut localement dépasser un seuil au-delà duquel un endommagement irréversible apparaît.

### III. 1. 2. 2 Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique correspond à tous les phénomènes impliquant une modification de la structure chimique des macromolécules sous l'influence de l'environnement de vieillissement. Dans le cas d'un vieillissement hydrothermique, les polymères absorbent de l'eau en fonction de la structure et la polarité du monomère. Les processus de vieillissement chimiques comportent l'hydrolyse, la dépolymérisation et l'élimination séquentielle de petites molécules. D'autres types de processus tels que les processus radiochimiques et photochimiques peuvent avoir lieu dans des conditions spécifiques donnant lieu à la dépolymérisation où l'élimination de petites molécules.

#### L'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse est une réaction chimique dans laquelle une liaison covalente est rompue par l'action d'une molécule d'eau. La réaction d'hydrolyse peut être schématisée par une équation d'une réaction irréversible telle que :



L'hydrolyse affecte la structure chimique des polymères par une coupure des liaisons le long des chaînes macromoléculaires. Au cours de l'absorption, les molécules d'eau peuvent remplacer les liaisons hydrogène déjà existantes par des liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère ce qui induit la dégradation de la résine et de l'interface fibre matrice dans un composite. La réaction de l'hydrolyse est activée thermiquement et est susceptible d'être catalysée par divers agents chimiques tels que les ions  $OH^-$  et  $H^+$ . Ceci permet de conclure sur l'influence de la composition du milieu réactionnel sur le comportement en vieillissement des polymères. Généralement, la non-réversibilité de la réaction d'hydrolyse est liée à la coupure des chaînes. Cependant, cette réaction peut être réversible, notamment dans le cas du PA11 [111], où la réaction inverse de condensation n'est pas négligeable.

Les principaux groupements chimiques hydrolysables sont les groupes esters présents dans les polyesters et les époxydes réticulés par des anhydrides, les groupes amides dans les polyamides, les liaisons Si-O dans les silicones. Le mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides est donné par la Figure 1-18.

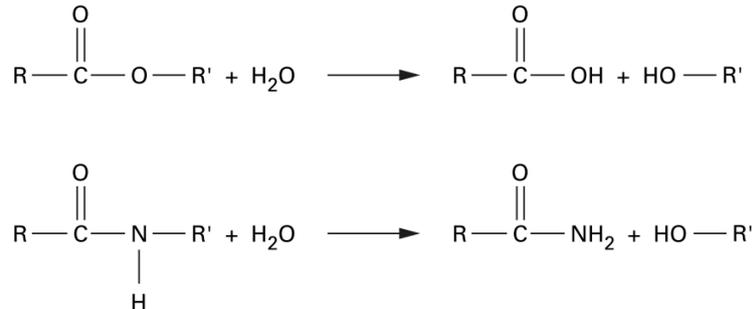


Figure 1-18 : Mécanisme général de l'hydrolyse des polyesters et des polyamides [111]

La concentration en fonctions hydrophiles influe directement sur la concentration en eau dans le matériau et donc sur sa tendance à l'hydrolyse. La résistance particulière des résines vinylesters à l'hydrolyse est expliquée par la bonne stabilité chimique de leurs fonctions esters méthacrylates sachant que les fonctions esters constituent le point faible du matériau. En effet, la résistance à l'hydrolyse est influencée par la situation stérique de l'ester du pré-polymère. La présence du groupement bisphénol A à structure rigide constitue une protection de l'ester vis-à-vis des agressions de l'eau [107]. Généralement, l'hydrolyse est visible sur la cinétique de diffusion de l'eau au sein du polymère. Selon les phénomènes mis en jeu et leur vitesse, on obtient différentes courbes de prises en eau au cours du temps [112]. Les molécules hydrolysées lors de la réaction de scission des chaînes moléculaires par hydrolyse ont tendance à diffuser hors de la matrice. Ce phénomène est appelé la lixiviation. Ceci peut être caractérisé par une perte de masse sur la courbe de sorption. Il est important de noter que la lixiviation ne concerne pas que les molécules hydrolysées, mais peut aussi concerner les monomères qui n'ont pas réagi et toutes autres espèces chimiques solubles de faible poids moléculaire (additives, impuretés, durcisseur n'ayant pas réagi, etc.) [113–115]. Ce phénomène de lixiviation peut-être mis en évidence par des analyses spectroscopiques (IRTF par exemple) sur la composition chimique de l'environnement du vieillissement [98]. Les travaux de Kootsookos et al. [112] montrent que des mécanismes de dégradation similaire peuvent se produire dans les composites renforcés par des fibres de verre ou de carbone, et que la lixiviation, caractérisée par la perte de masse, est associée au phénomène d'hydrolyse des monomères n'ayant pas réagi même après la post-cuisson. La différence entre les courbes a et b de la Figure 1-19 indique que le renforcement par des fibres de carbone peut affecter le degré de durcissement de la résine engendrant une perte de masse plus importante après pic de saturation [116].

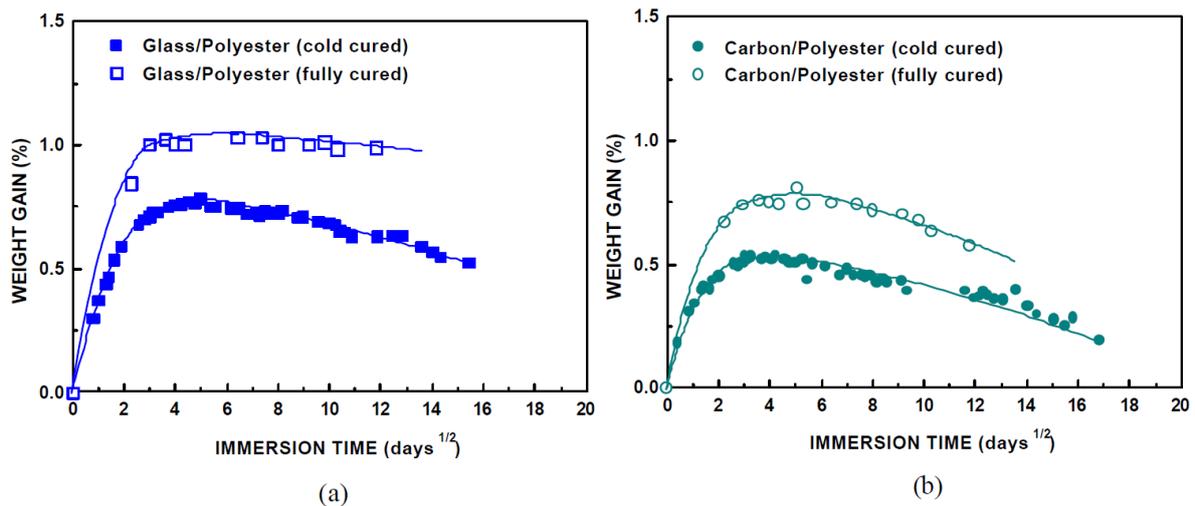


Figure 1-19 : Changement de masse pendant l'immersion dans l'eau de mer des composites (a) fibres de verre / polyester et (b) fibres de carbone / polyester [112]

### La dépolymérisation comme exemple de réactions d'éliminations séquentielles

Dans les conditions du vieillissement thermique, une réaction de coupure des chaînes peut avoir lieu sur des polymères ayant subi une polymérisation radicalaire qui est généralement réversible. Dans ce cas-là, la concentration en monomère décroît avec l'augmentation de la température. Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules du monomère. Cette réaction est en compétition avec d'autres processus, mais elle prédomine dans les cas des polymères ayant une faible énergie monomère-monomère comme les polymères aliphatiques comportant des carbones quaternaires (PMMA, etc.) [111].

### **III. 2. Vieillessement des fibres et des interfaces**

Le vieillissement thermohydrique peut affecter notamment les fibres organiques, mais beaucoup moins les fibres de verre ou de carbone. En effet, dans le cas d'un vieillissement en milieu humide, la sensibilité des fibres de verre ou de carbone se situe à leur interface. Les fibres n'absorbent pas d'eau, mais un gonflement différentiel peut avoir lieu si la matrice en absorbe, entraînant une décohésion fibre/matrice et ainsi une augmentation de la vitesse d'absorption et des mécanismes de dégradation [104]. Cependant, certains travaux dans la littérature ont reporté quelques altérations des propriétés des fibres de verre pendant un vieillissement dans des environnements acide ou basique. En effet, les travaux de Jones et al. ont montré que les fibres exposées à la corrosion par des acides peuvent être sujettes à une rupture fragile entraînant des fissurations susceptibles de se propager (stress corrosion cracking) [117]. D'autre part, l'absorption d'eau à la surface du verre se caractérise par la solubilisation des oxydes alcalins présents dans les formulations même les plus résistantes comme celle du verre-E [118] entraînant une dégradation de la résistance à la traction. Ramirez et al. [119] ont trouvé que la résistance à la traction des fibres de verre se dégrade en immersion dans l'eau à haute température contrairement aux fibres de carbone qui ne sont pas affectées par cette exposition comme présenté par la Figure 1-20.

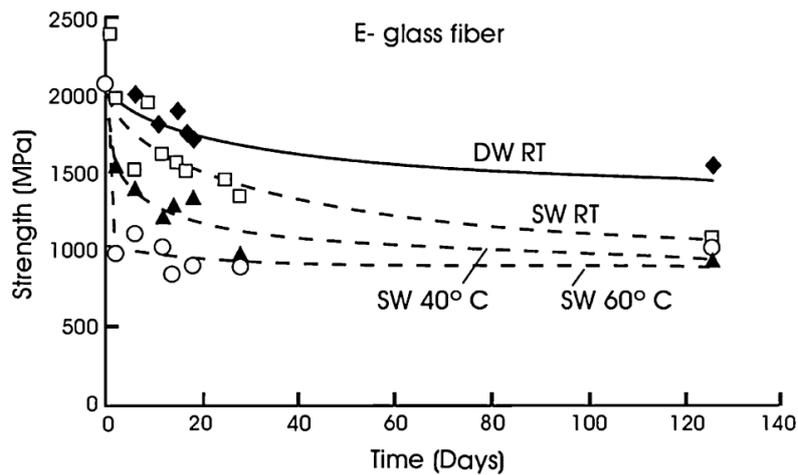


Figure 1-20 : Résistance à la traction de la fibre de verre E après immersion dans l'eau [119]

Dans le cas des fibres naturelles, hautement sensibles à l'humidité, l'eau pénètre dans la structure des fibres ce qui cause un gonflement important conduisant à des dégradations. Un tel phénomène affecte l'interface fibre/matrice et engendre la fragilisation de la structure [120].

Le vieillissement des interfaces (2 D) et des interphases (3 D) est un paramètre très important pour la durabilité des structures composites parce qu'il gouverne leurs propriétés mécaniques et le transfert des efforts [104]. Le vieillissement de certains ensembles organiques sur les fibres peut conduire à la dégradation de l'interface créant ainsi une décohésion entre les fibres et un endommagement de la structure composite par délaminage [119]. L'extraction des oligomères et l'hydrolyse du silane est à l'origine de la dégradation de l'interface des composites fibres de verre/polyester et fibres de verre/vinylester vieillis à 80 °C [121]. Cette dégradation se manifeste notamment par une décohésion fibre /matrice lors des observations au microscope électronique à balayage ou par une réduction du pic de la courbe  $\tan \delta$  en fonction de la température lors des analyses mécaniques dynamiques.

### III. 3. Diffusion de l'eau dans les composites

La diffusion de l'eau dans le cadre du vieillissement hydrothermique des composites peut être décrit par trois mécanismes principaux

- i. Diffusion des molécules d'eau dans la matrice au sein d'un composite
- ii. Diffusion capillaire le long de l'interface fibre/matrice (f/m)
- iii. Diffusion dans les imperfections matérielles (porosités et fissures)

Dans le cas d'un vieillissement hydrothermique, la diffusion de l'eau est conventionnellement quantifiée par le gain en masse lors d'une exposition à un milieu humide ou immersion dans l'eau [122]. Il est prouvé que le principal mécanisme de transport des molécules d'eau à travers les composites à matrice polymères est la diffusion. Généralement, le taux ainsi que la vitesse de diffusion dépendent largement des conditions de vieillissement et des paramètres caractéristiques du matériau composite (nature des

constituants, taux des fibres, les porosités, etc.). Les mécanismes de diffusion de l'eau dans la matrice sont présentés dans le § Chapitre III. 1. 1 ci-dessus.

### III. 3. 1. *Diffusion capillaire (Wicking) :*

C'est le phénomène de transport de l'eau au niveau de l'interface fibre/matrice à travers l'ensemble des microvolumes (cavités et microfissures) remplis d'air qui forment des "canaux" interconnectés ou non [123] comme la présente la Figure 1-21. Ce phénomène est né aux extrémités des fibres exposées à l'humidité ou immergées dans l'eau et est beaucoup plus rapide que les autres. En effet, Weitsman [122] a montré que la diffusion capillaire est 10 fois plus rapide que la diffusion suivant l'épaisseur [124]. Ce mode de transport se base sur les propriétés physico-chimiques des interphases/interfaces fibres/matrice et leur qualité d'accroche puisque c'est le chemin à travers lequel les molécules d'eau atteignent le centre du matériau. La diffusion capillaire dépend aussi de l'ensimage appliqué aux fibres et de l'architecture de ces dernières [125]. Par exemple, les résines vinylester peuvent perdre jusqu'à 10% en volume pendant la réticulation [126] (de 5 à 8% pour le polyester et de 3 à 4 % pour l'époxy). Le retrait important peut entraîner la formation de micro-vides, induits par la séparation de phase des additifs non-réactifs mélangés à des résines de polyester insaturé et de vinylester. Ce fort retrait de vinylester dû au durcissement peut imposer des contraintes résiduelles de traction à l'interface fibre/matrice, ce qui tend à la dégrader en provoquant un délaminage créant des chemins préférentiels pour les molécules d'eau. Une étude morphologique des porosités a permis de conclure que leur orientation préférentielle le long des fibres influence la cinétique de diffusion [127].

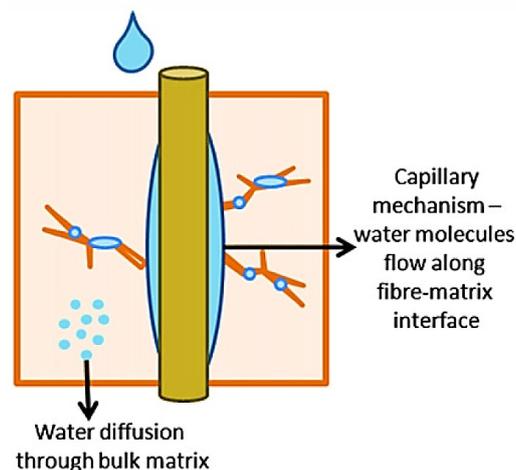


Figure 1-21 : Phénomène de la diffusion capillaire [120]

### III. 3. 2. *Diffusion dans les imperfections matérielles et hétérogénéités*

Podgaiz et al. [128] ont montré par des essais de cisaillement interlaminaire et d'impact multiaxial que les propriétés mécaniques dépendent principalement de la fraction volumique de porosités incluant leur distribution en taille et leur localisation interlaminaire ou intralaminaire. Une autre étude de Harper et al. [129] montre que la présence des porosités à l'intérieur de la structure peut être déterminante pour la

durabilité puisque la vitesse d'absorption et le taux à l'équilibre augmentent avec le taux de vide. Humeau et al. [127] ont mis en évidence, en se basant sur des analyses microscopiques et tomographiques, que le taux de porosité influence significativement la diffusion de l'eau à haute pression.

Dans ce contexte, les cycles de cuisson et de post-cuisson peuvent influencer la prise d'eau à saturation [94]. L'absorption d'eau à haute température peut provoquer l'extraction des espèces non polymérisées créant ainsi des vides. L'eau se trouve ainsi piégée dans des micro-poches provoquant une fragilisation de la structure, mais pas de changement de la température de transition vitreuse puisqu'ils ne résultent pas des interactions de l'eau avec le réseau moléculaire de la résine. Afin de minimiser ces phénomènes, les recherches sur les effets d'une post-cuisson effectuée après polymérisation se sont multipliées [33,62,130]. Des études sur des résines vinylesters montrent que les résines non post-cuites présentent en effet des molécules de styrène et du pré-polymère n'ayant pas réagi et susceptibles de s'extraire du réseau sous l'effet d'un vieillissement hygro/hydrothermique [131]. Ce type d'absorption d'eau augmente la sensibilité du système au phénomène de fissuration surtout avec un chargement thermique cyclique qui provoque des gradients de température et donc un état de contrainte thermique pouvant amorcer la création et la propagation des fissures.

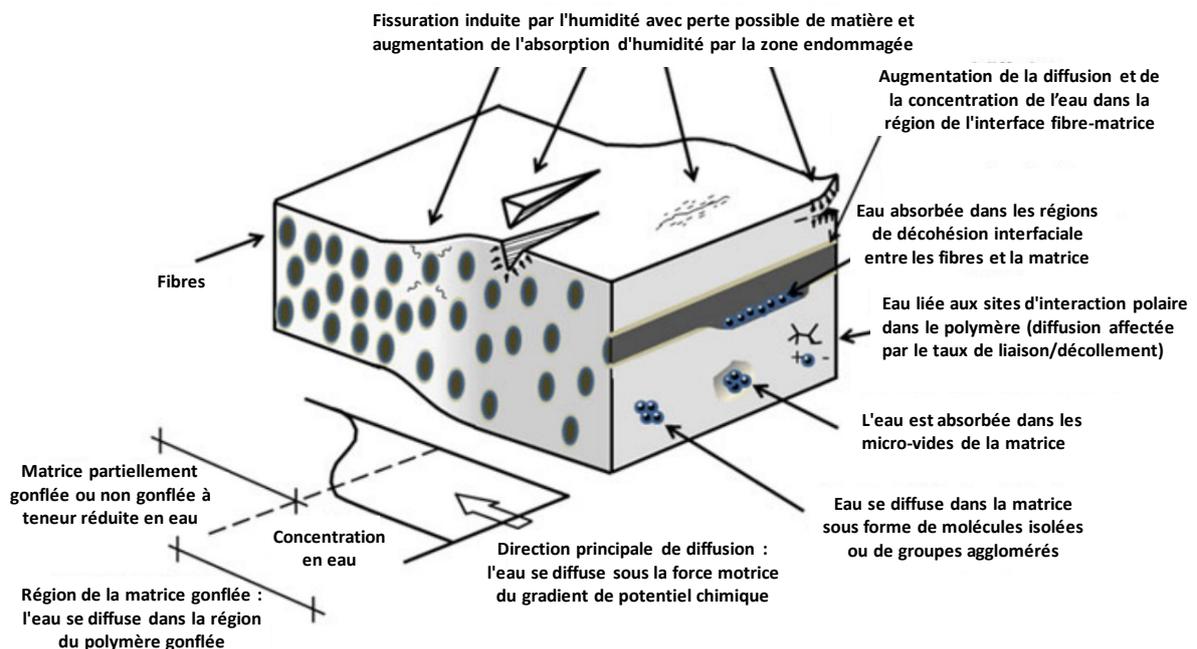


Figure 1-22 : Schéma récapitulatif des localisations et mécanismes d'endommagement d'un composite à matrice polymère dû à l'absorption d'eau (adapté de [132] et de [133])

La Figure 1-22 récapitule les localisations et les mécanismes d'endommagement pouvant apparaître dans un composite suite aux différents modes de diffusion dans la matrice et l'interface fibre/matrice. La présence simultanée des trois conditions, celles d'immersion dans l'eau ou dans un milieu humide, la présence de petites molécules organiques issue d'une réticulation incomplète ou de la dégradation

hydrolytique et la présence des porosités préexistantes ou résultantes de l'endommagement par gonflement différentiel engendre un endommagement du composite.

Parmi les endommagements qu'un composite peut subir, on peut citer l'endommagement osmotique [88] (Figure 1-23). Ces poches d'eau sont des chemins préférentiels pour l'eau lors d'un vieillissement humide [99]. En effet, le phénomène d'endommagement osmotique est lent. Les petites molécules organiques se dissolvent préférentiellement dans les poches d'eau et augmentent la pression osmotique. Dans le cas d'un composite, le mécanisme osmotique semble être localisé essentiellement au niveau de l'interface fibre/matrice et entraîner la décohésion. Farrar & al [134] ont prouvé que la pression osmotique à l'interface du composite époxy/verre-E causant une poche de pression est due à la présence d'ions alcalins ou alcalino-terreux,  $\text{Ca}^+$  ou  $\text{K}^+$  provenant de l'ensimage des fibres de verre et à la présence d'impuretés venant du durcisseur n'ayant pas réagi. L'absorption d'eau engendre des gonflements différentiels, et à long terme, l'endommagement de l'interface fibre-matrice du composite ce qui favorise la dégradation rapide du matériau. Ce vieillissement hydrolytique a été en particulier observé sur des composites à matrice polyester insaturé dans des applications nautiques [99].

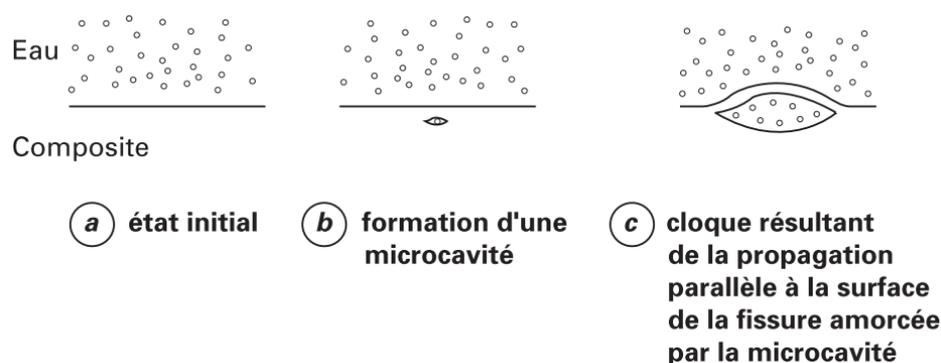


Figure 1-23 : Schématisation des étapes successives de la formation d'une cloque [99]

Pour récapituler, les effets d'un vieillissement hydrothermique sur un composite à matrice organique peuvent se manifester par des effets multiples réversibles et non-réversibles :

- Absorption de l'eau par le polymère (la matrice) en le gonflant, plastifiant, fissurant ou l'hydrolysant.
- Absorption de l'eau par l'interphase du composite générant une pression osmotique
- Absorption de l'eau par les porosités.
- Thermo-oxydation de la matrice à haute température et la lixiviation des espèces chimiques (impuretés, monomère ou durcisseur n'ayant pas réagi, etc.)
- Dissolution de l'ensimage sur les surfaces des fibres (fibres naturelles ou fibres de verre) et des interphases fibres/matrice.

Ces effets sont contrôlés par plusieurs paramètres essentiellement tels que : La structure chimique de la résine et sa stabilité vis-à-vis de l'eau (hydrophilie, degré de réticulation), les types des fibres, le taux et la distribution des porosités et la qualité de l'interface fibre/matrice (traitement de surface, ensimage).

### ***III. 4. Conséquences du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des composites***

Les effets d'un chargement récurrent et, à long terme, d'une exposition environnementale sévère, peuvent avoir un impact direct sur les propriétés et le comportement des composites à matrice polymère, en particulier dans les cas des bateaux. Durant leur durée d'exploitation, ces derniers subissent des sollicitations répétées qui sont combinées à des conditions environnementales agressives ce qui affectent la tenue en service de ces structures. À l'échelle de laboratoire, plusieurs études se sont intéressées aux conséquences du vieillissement hydrothermique et hydro-thermo-mécanique sur les composites. En effet, les propriétés intrinsèques des matériaux peuvent évoluer sous l'effet de la température, de la quantité d'eau absorbé (teneur en eau) ou sous l'effet du couplage des deux paramètres. Il est donc de commodité d'accélérer les essais de vieillissement en augmentant la température. Les conséquences du vieillissement hydrothermique peuvent être réversible, auquel cas, les propriétés intrinsèques du matériau peuvent être recouvrées après une étape de séchage. En contrepartie, des dégradations irréversibles peuvent avoir lieu, souvent liées à une altération de la composition chimique du matériau. Comme les fibres présentent souvent une bonne durabilité lors des vieillissements, l'intérêt de la plupart des études se concentre sur les modifications liées à la matrice et à l'interface fibre/matrice [115,119,135–137].

#### ***III. 4. 1. Conséquences sur les propriétés physiques***

Comme discuté dans le paragraphe précédent, l'absorption d'eau par la phase polymère cause la plastification du composite. Ce changement au niveau de la mobilité moléculaire peut être identifié par une diminution de la  $T_g$  [138,139] et par l'augmentation de l'allongement à la rupture lors des essais de traction [131] (Figure 1-24). Dans certains cas, la plastification permet à la matrice de finir de réticuler (ou polymériser s'il s'agit d'un réseau thermoplastique linéaire) en facilitant le mouvement des petites molécules dû à la mobilité augmentée et donc permettant aux dernières molécules de prépolymère de réagir [107]. Un tel phénomène a été observé dans la littérature par Ghorbel et Valentin sur un composite vinylester /fibres de verre [140]. Une diminution de  $T_g$  sur les premiers temps de vieillissements est suivie par une augmentation de cette dernière lorsque l'état d'équilibre (saturation) est atteint. Cependant, une augmentation de  $T_g$  de 15 à 20 °C après neuf mois de vieillissement hydrothermique à 40 °C a été observé sur trois différents composites avec des différentes résines polyester (différents taux de styrène) souvent utilisées dans la fabrication des bateaux [141]. L'énergie thermique ainsi fournie par le milieu de vieillissement permet au durcissement de poursuivre augmentant ainsi la  $T_g$ . Wang et al. se sont intéressés aux effets du vieillissement hydrothermique d'un composite époxy/fibres de carbone avec différents traitements de surface des fibres. En se basant sur des résultats de la littérature (notamment celles qui concernent le postulat de l'existence de deux types d'eau « liée » (type-I et II) dans les systèmes époxy), ils ont montré que le type-I d'eau liée est responsable de la plastification du

composite parce qu'il domine l'absorption d'eau dans le système dans la première période de vieillissement [139]. Après 60 jours de vieillissement à 60 °C, les molécules d'eau liée de type-II créent des ponts entre les segments de chaîne de la résine époxy entraînant la pseudo-réticulation ou la réticulation secondaire du composite renforcé par de fibres de carbone. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec le mécanisme de post-cuisson activée thermiquement d'un système n'ayant pas atteint un taux de conversion maximale où le phénomène de plastification n'est pas prépondérant.

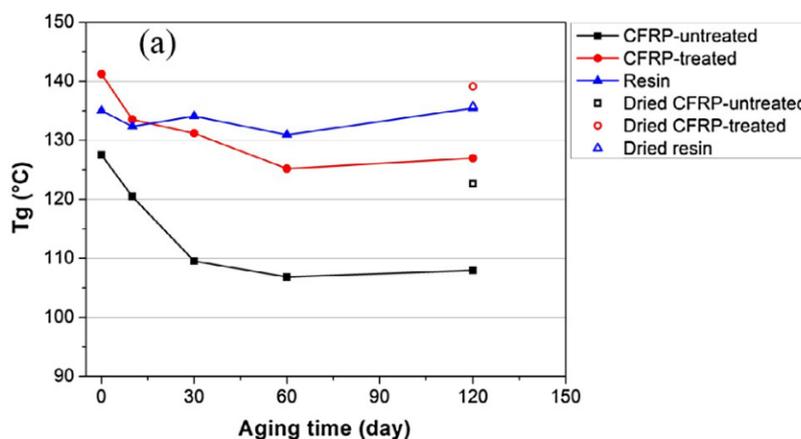


Figure 1-24 : Effet du vieillissement dans l'eau distillée à 60 °C sur la variation de Tg d'un composite époxy/fibre de carbone [139]

Le phénomène de gonflement différentiel de la matrice engendre une accumulation des zones de concentration de contraintes élevées au niveau de l'interface fibre/matrice. Ces zones à contraintes élevées peuvent être le point de départ des microfissures conduisant à des dégradations interfaciales et susceptibles de se propager dans la structure. La propagation de ces fissures est accélérée par la température et le type du vieillissement et peut aboutir à une rupture prématurée du composite, souvent visible par des essais cycliques (fatigue par exemple) [142,143]. Des essais de vieillissement hydrothermo-mécanique in-situ réalisés par Abdel-Magid et al. [144] ont montrés que, pour un composite unidirectionnel époxy/fibres de verre immergé dans l'eau distillée à température ambiante pendant 3000 heures et soumis à une contrainte constante de traction, une dégradation significative de la résistance et du module de traction est notée. De plus, des essais de traction réalisés après une exposition à un environnement humide à 65 °C pendant 1000 h montrent que la rupture est causée par la décohésion des fibres. Ceci est expliqué par la diffusion de l'eau à l'interface déjà sollicitée à un faible niveau de chargement provoquant des fissurations et une rupture fragile de l'échantillon. D'autres scénarios d'endommagement peuvent avoir lieu dans un composite stratifié, mais restent toujours liés à la décohésion fibre/matrice, aux fissures matricielles ou au délaminage et à la rupture des fibres et qui peuvent interagir entre eux (Figure 1-22).

### III. 4. 2. Conséquences sur les propriétés mécaniques

Dans ce paragraphe, nous présentons les principales conséquences du vieillissement sur les propriétés mécaniques des composites à matrices thermoplastiques et thermodurcissables en lien avec la nature des matrices qui seront utilisés dans cette étude.

Les conséquences des vieillissements hydro/hygrothermiques sur les propriétés mécaniques peuvent être évaluées par plusieurs types d'essais tels que les essais quasi-statiques (traction longitudinale et transversale, flexion, cisaillement interlaminaire, etc.), les essais dynamiques (Analyses mécaniques dynamiques (AMD ou DMA en anglais), Analyses vibratoires, essais d'impact, etc.) et des essais cycliques comme les essais de fatigues. Ces essais peuvent être conduits sur des polymères non renforcés et sur des composites. Baschek et al. [145] ont mené des travaux sur les effets de l'absorption d'eau sur des polymères thermoplastiques non renforcés tel que le PEI, PEEK, PES, PC, PA 12, et PA 6 à basse et haute température. Les essais mécaniques de traction, de cisaillement et d'amortissement ont montré que même à des faibles températures, l'eau absorbée altère significativement les propriétés mécaniques. Dans une étude d'Apicella et al. [146], quatre types de composites à matrices thermodurcissables renforcées par des fibres de verre sont étudiés. Les matrices étaient le polyester, la vinylester et deux résines phénoliques. Tous les échantillons sont exposés à une immersion isotherme à 25° et 90° C. Des essais de traction ont été réalisés et les résultats ont montré que, pour tous les systèmes de résines thermodurcissables et de composites, les propriétés mécaniques (module de traction, contrainte et déformation à la rupture) se dégradent après une longue immersion, mais à des niveaux différents. De plus, les propriétés mécaniques des composites sont moins sensibles au vieillissement que celles des résines en raison de la forte influence des fibres sur la résistance des échantillons. Cependant, la décohésion et le délaminage des fibres contribuent également à la fragilisation et à la perte de résistance des composites stratifiés [146]. Buck et al. [147] ont signalé aussi que la combinaison de prise en eau et de sollicitations à des températures élevées entraînait une diminution significative de la résistance ultime à la traction des matériaux composites verre/vinylester.

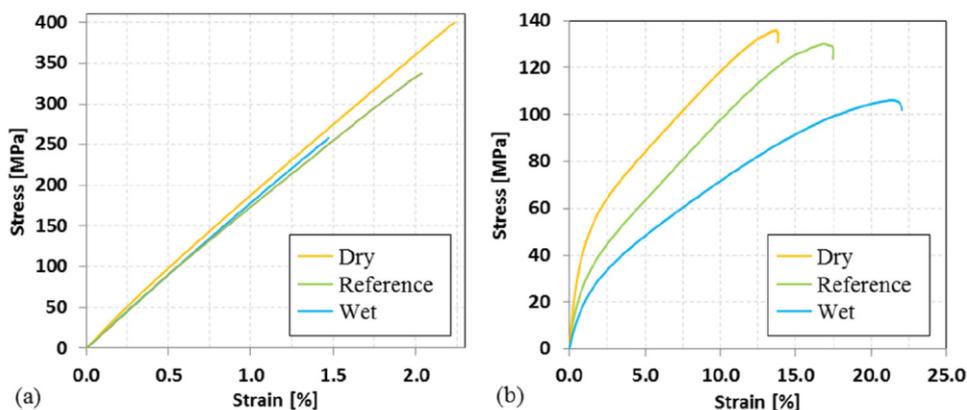


Figure 1-25 : Courbes de contrainte-déformation typiques des composites (a)  $[(0/90)_3]$  et (b)  $[(\pm 45)_3]$  pour différentes conditions de vieillissement d'un composite fibre de verre/PA66 [148]

Les conséquences de l'absorption d'eau sur la réponse contrainte-déformation et donc sur les propriétés mécaniques peuvent amplifier ou contrecarrer celles engendrées par les phénomènes réversibles seuls. Lors d'un essai dans le sens des fibres, il se peut qu'aucune modification des propriétés en traction ne soit observée, car le comportement est dominé par celui des fibres. Cependant, dans le cadre d'un chargement hors axes en traction quasi-statique, la plastification engendrée par l'absorption d'eau aura un impact sur la ductilité de la matrice et donc à la déformation à la rupture, même si la plastification est considérée comme un phénomène réversible. Ceci est directement lié à la direction du chargement qui sollicite directement la matrice [148]. Dans le cas où un mécanisme de dégradation majeur s'est produit pendant l'immersion, une chute de la contrainte et de la déformation à la rupture peut être observée lors des essais dans la direction des fibres et hors axes principaux comme présenté par la Figure 1-25.

Des essais de cisaillement interlaminaire (Interlaminar shear strength ILSS) ont montré que la résistance au cisaillement interlaminaire diminue avec l'augmentation de la quantité d'eau absorbée [149,150]. D'après les résultats présentés par la Figure 1-26, une dégradation du matériau, à la fois en termes de rigidité et de résistance, peut être observée, avec jusqu'à 36% de réduction de résistance. Cette dégradation est généralement attribuée à l'effet combiné de l'attaque hydrolytique à la fois sur la résine et sur l'agent de couplage au niveau de l'ensimage des fibres [151], au gonflement différentiel entre la fibre et la matrice [152] et à la plastification de la matrice [135].

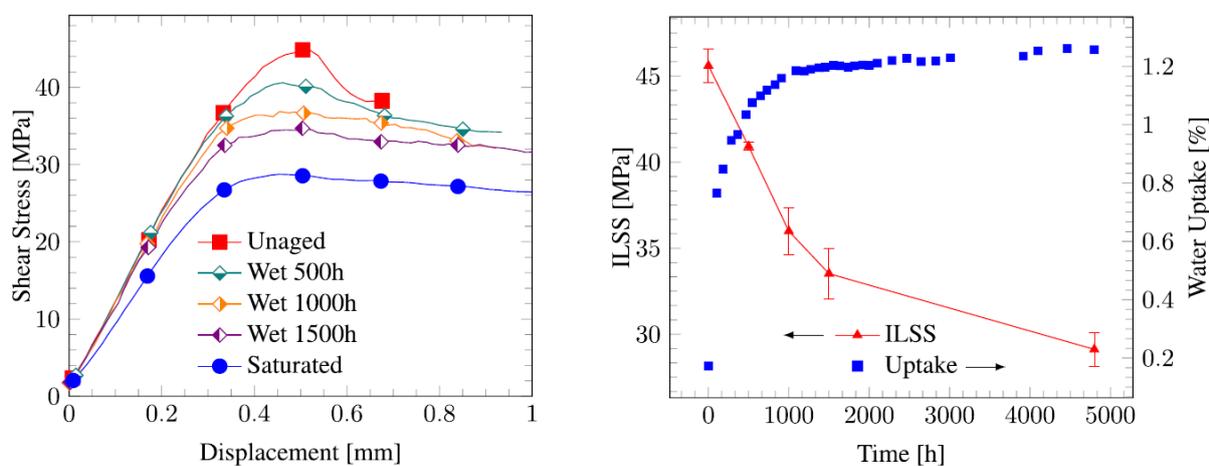


Figure 1-26 : Résultats des essais de cisaillement interlaminaire sur un composite époxy/fibres de verre vieilli en immersion dans l'eau déminéralisée à 50 °C pendant 4800 h [150]

Kootsookos et Mouritz [8,112] ont conduit des essais mécaniques sur des résines polyester et vinylester renforcées par des fibres de verre et de carbone. Les échantillons pour les essais de vieillissement ont été immergés dans des réservoirs d'eau de mer à 30 °C pendant une période de 2 ans. Des essais de flexion 4 points et de DCB (dual cantilever beam) ont été menés pendant le vieillissement. Le module, la résistance à la flexion ainsi que la résistance aux fractures de type I ont été déterminés. Les résultats confirment que les polyesters sont moins stables que les vinylesters en immersion dans l'eau salée. En

contrepartie, les propriétés en flexion ont quasiment été dégradées au même degré pour les deux types de composites. Les composites en fibre de verre absorbent plus d'eau que ceux en fibres de carbone à un taux de renfort similaire (33 % pour les composites en FV, contre 36 % pour ceux en FC). Cette différence au niveau de la teneur maximale en eau a été attribuée aux différents traitements de surface et ensimage des fibres de verre et de carbone utilisés dans cette étude. Les propriétés en flexion et les résistances aux fractures diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau absorbée.

### III. 5. Le vieillissement de l'Elium

Le début de la commercialisation de la résine Elium remonte à 2014. Depuis, la plupart des travaux ont concerné l'étude de la mise en œuvre des composites Elium/fibres de carbone [153], l'évaluation des propriétés et caractéristiques mécaniques (traction, flexion, impact, cisaillement et fatigue) [154,155,164–166,156–163] ainsi que l'influence des traitements de modification des surfaces et des ensimages [167–169]. Mais très peu de données sur le vieillissement sont disponibles [13,166,170–176].

#### III. 5. 1. Vieillessement de la résine Elium

Cette résine formée majoritairement par un monomère de MMA (méthacrylate de méthyle) et polymérisée par un peroxyde de benzoyle (CH50X) a été sujet de l'étude de Davies et al. pendant 18 mois. Des échantillons de résine Elium 190 ont été immergés dans l'eau de mer à différentes températures [13].

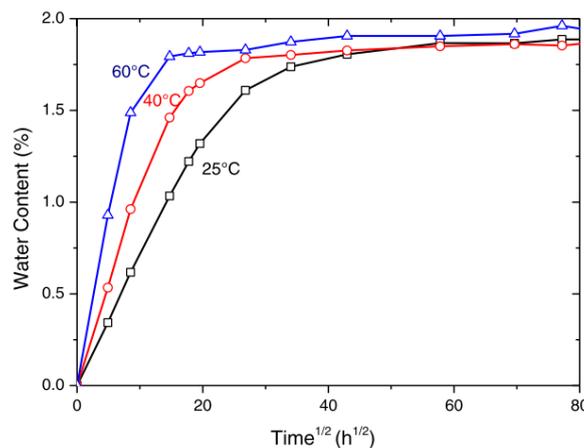


Figure 1-27 : Évolution de la teneur en eau lors d'un vieillissement dans l'eau de mer de la résine Elium à 25, 40 et 60 °C [13]

Les résultats de la prise en eau montrent que la résine Elium est stable dans l'eau et que sa teneur en eau maximale ne dépasse pas les 2% même après une durée d'immersion prolongée à 60 °C comme le montre la Figure 1-27. L'augmentation de la température accélère la prise en eau et donc le temps nécessaire à la saturation. Il aura fallu 77, 30 et 14 jours aux éprouvettes de résine pour saturer dans l'eau de mer respectivement à 25, 40 et 70 °C. Les courbes de la teneur en eau montrent que la diffusion s'effectue suivant la loi de Fick tout le long de la durée de l'immersion et les paramètres de cette

diffusion sont dépendants de la température d'immersion. Des essais de traction sur des éprouvettes de résines montrent une chute d'environ 20% de la résistance à la traction pendant le vieillissement, mais cette dégradation est réversible après séchage des éprouvettes comme le montre la Figure 1-28. Ce recouvrement après vieillissement des valeurs du module et de résistance maximale à la traction suggère que le mécanisme principal mis en jeu est la plastification. Dans une autre étude, Davies met en évidence la diminution plus importante des propriétés d'une résine époxy par rapport à la résine acrylique Elium vieilles dans les mêmes conditions [171].

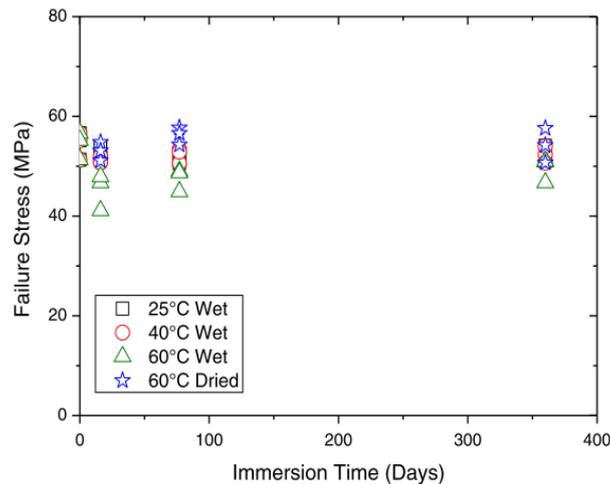


Figure 1-28 : Évolution de la contrainte de rupture en traction après vieillissement dans l'eau de mer à 3 températures différentes de la résine Elium 190 [13]

### III. 5. 2. Vieillessement des composites à base de la matrice Elium

Quelques auteurs se sont intéressés à l'étude de vieillissement de différents types de renfort avec la matrice acrylique tels que les fibres de carbone, de verre ou les fibres naturelles (notamment de lin [175,177,178]). Ces études font souvent état d'une comparaison des propriétés du composite à matrice acrylique par rapport à d'autres types de matrices thermodurcissables.

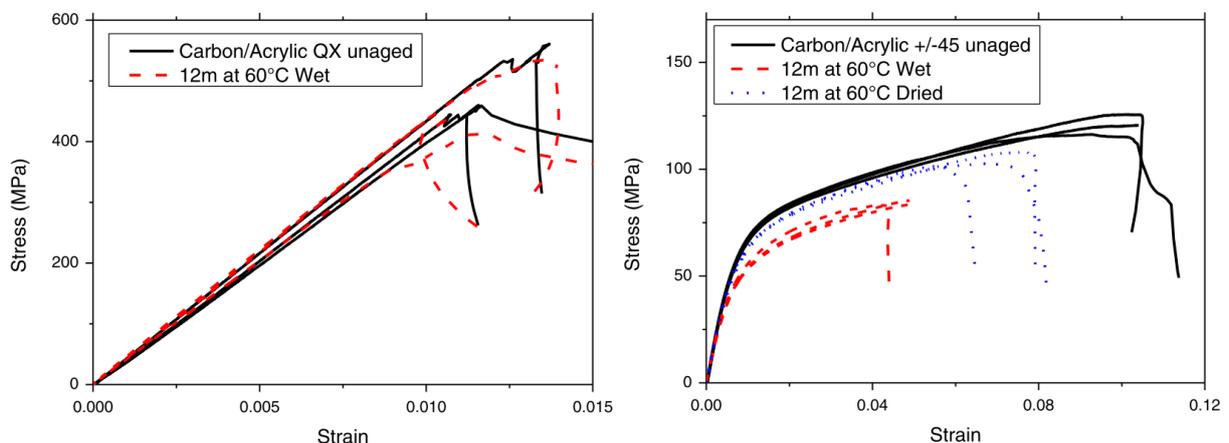


Figure 1-29 : Courbes contrainte-déformation d'un composite Elium/fibres de carbone avant et après vieillissement : Éprouvettes quasi-isotropiques (gauche) et à +45°/-45° (droite) [13]

Les résultats présentés dans la Figure 1-29 montrent que l'absorption d'eau n'influence pas significativement les propriétés (module et contrainte à la rupture) des composites Elium/fibres de carbone quasi-isotrope chargés en traction quasi-statique dans la direction des fibres puisque le comportement est dominé par les fibres. En contrepartie, dans le cas où des essais hors axes sont réalisés (à  $\pm 45^\circ$ ), aucune variation n'est observée pour la valeur du module, mais une chute significative est observée au niveau de la résistance et de la déformation à la rupture (Figure 1-29). En contrepartie, les mêmes essais sur un composite fibres de verre /Elium montrent que les propriétés mécaniques de ces composites sont plus sensibles aux durées d'immersion prolongées, mais elles ne sont que partiellement recouvrées après une phase de séchage. Ceci peut être causé par un endommagement permanent lié à l'interface fibre de verre/matrice qui se dégrade par faute de comptabilisation avec les résines acryliques [13]. De plus, la quasi-réversibilité des résultats du composite fibres de carbone /Elium suggère encore que seul le phénomène de plastification est mis en jeu. D'autres études de Davies et Arhant sur l'influence du vieillissement dans l'eau de mer sur le comportement en fatigue du composite fibre de verre / Elium 180 ont été publiés récemment [174]. La teneur en eau maximale d'un tel composite ne dépassait pas 0.5% après 18 mois de vieillissement à 4, 25, 40 et 60 °C. La comparaison de la tenue en fatigue en traction et en flexion de l'Elium 180 renforcé par des fibres de verre avec un composite fibre de verre/époxy montre des comportements similaires avant et après vieillissement. Un résultat semblable a été montré pour un composite fibre de carbone/Elium 180, mais des défauts de mise en œuvre ont fortement impacté les propriétés hors plans (flexion, cisaillement interlaminaire).

Dans le but de produire un bateau en matériau composite monolithique d'une longueur de plus de 50 m, des travaux ont été menés par Nash et al. sur la comparaison du comportement mécanique des composites en fibres de verre et matrice thermodurcissable (polyester, vinylester, époxy) à celui de fibre de verre/Elium 150 [173]. Les analyses morphologiques, dynamiques et en cisaillement ont montré que les propriétés du composite fibre de verre /Elium sont similaires à celles des autres composites. Après un vieillissement hydrothermique, la chute significative des propriétés en cisaillement, qui n'est pas observé pendant les essais dynamiques, montre encore que la dégradation de l'interface gouverne le comportement mécanique hors plan du composite à matrice acrylique, et que cette interface est moins sensible à un vieillissement dans les hydrocarbures. La comparaison de la résistance au cisaillement interlaminaire du composite FV /Elium avec les résultats des autres composites sont présentés par la Figure 1-30 [173].

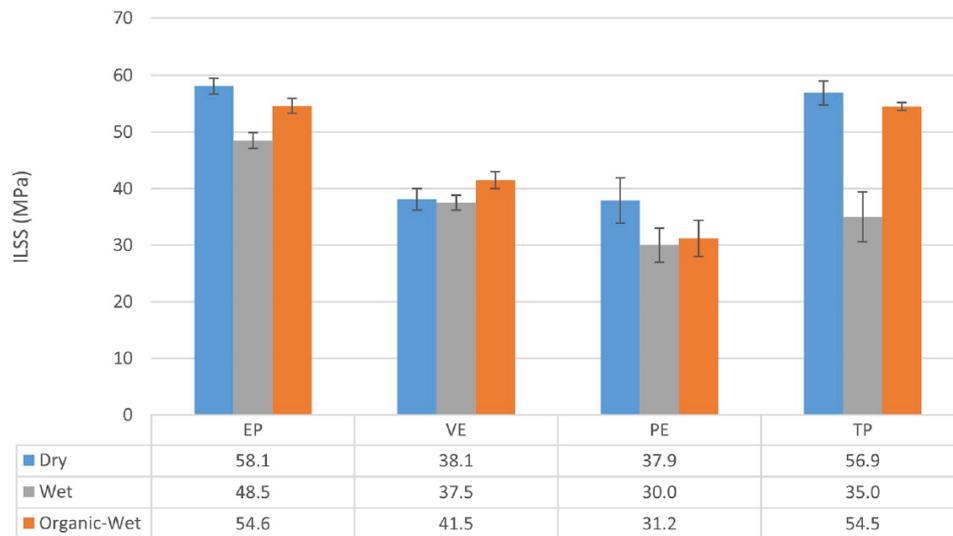


Figure 1-30 :Résumé des résultats d'ILSS de chaque système de matériaux à l'état non-vieilli, vieilli dans l'eau déionisée à 35 °C pendant 28 jours et dans un hydrocarbure (diesel) à 23 °C pendant 7 jours [173].

Dans une autre étude publiée par les mêmes auteurs, les stratifiés fibres de verre/Elium étaient de haute qualité et dépassaient confortablement les exigences minimales fixées par les sociétés de classification dans l'ILSS (15 MPa au minimum) et les propriétés de flexion (19,5 GPa et 367 MPa et pour le module et la résistance à la flexion, respectivement) [179]. Les exigences sur l'évolution des propriétés de cisaillement interlaminaire après vieillissement (réduction de 25% au maximum) ne sont pas respectées.

Barbosa et al. ont publié récemment une étude sur les effets de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques et viscoélastiques des composites en résine Elium 150 renforcée par des fibres de carbone [170]. Avant vieillissement, la résistance en traction longitudinale était 30% plus importante que celle d'un composite époxy /fibres de carbone. Après vieillissement pendant 8 semaines à 80 °C, cette différence est de 14%. Pour les essais de cisaillement, le comportement du composite à matrice thermodurcissable est légèrement meilleur que celui à matrice thermoplastique, mais une dégradation significative des propriétés hors plans est notée après vieillissement. L'observation microscopique des sections de rupture montre que l'absorption d'eau a localement dégradé l'interface fibres/matrice.

Une autre étude menée par Chilali et al. montre que les composites fibres de lin/Elium et Fibres de lin/Époxy ont des propriétés mécaniques comparables, et que même après exposition prolongée à un milieu humide, les deux matériaux présentent approximativement une variation similaire de leurs propriétés d'élasticité et de rupture avec le vieillissement [175].

Finalement, le schéma présenté par la Figure 1-31 et adapté de [180] récapitule les effets de l'absorption d'eau sur le comportement mécanique d'un composite à renfort fibreux dans le but d'évaluer sa durabilité.

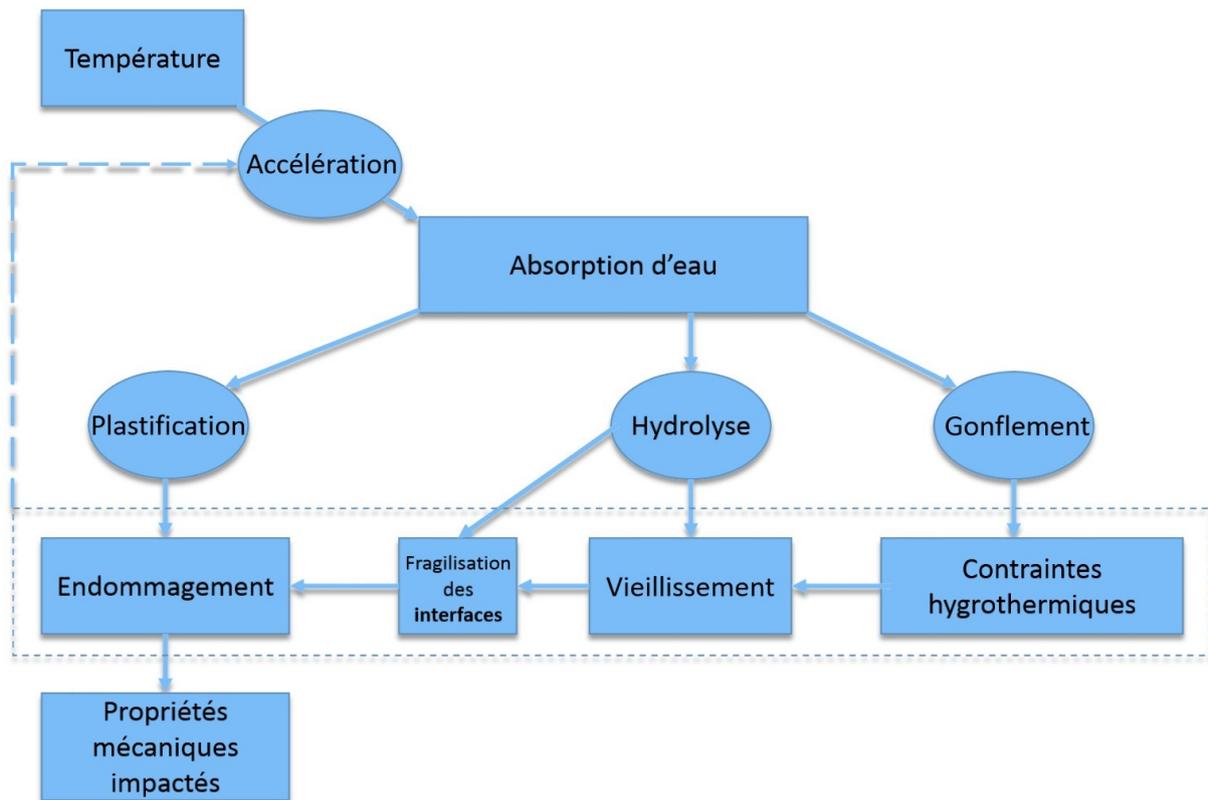


Figure 1-31 : Schéma représentant l'influence des essais de vieillissement hydrothermique sur le comportement des composites stratifiés à renfort fibreux (adapté de [180])

### III. 6. Caractérisation expérimentale du vieillissement

L'exposition d'un matériau à matrice polymère à un environnement humide produit, en l'absence de réactions chimiques, la pénétration et la migration des molécules d'eau au sein du polymère, à partir des surfaces directement exposées à l'environnement. La mesure de cette caractéristique permet d'évaluer les éventuelles variations de masse de certains matériaux composites utilisés en contact avec de l'eau ou exposés à l'humidité. L'absorption d'eau est déterminée soit :

- Par immersion dans l'eau à une température définie
- Par exposition dans une enceinte à humidité et température définies

Les mécanismes de migration des molécules d'eau se divisent en deux approches ; la première, selon Diamant et al. [89], l'eau diffuse sous forme « vapeur », dans des volumes libres (qui ne sont pas occupés par les molécules du polymère) situés au sein du matériau. L'autre approche, comme l'expliquent Musto et al. [95], la progression de l'eau au sein du réseau macromoléculaire se fait principalement à travers l'établissement de liaisons faibles et la fixation des molécules d'eau sur des sites particuliers. Mais des études sur la résine époxy [181,182] ont permis de conclure que les deux phénomènes coexistent et se superposent.

Expérimentalement, suite à l'exposition du matériau à un environnement humide ou l'immersion dans l'eau, la masse de l'échantillon généralement augmente. Cette évolution est souvent quantifiée par un suivi régulier de masse de l'échantillon à l'aide d'une balance après son extraction de ses conditions de vieillissement. Cependant, de nombreuses techniques conviennent pour mesurer l'absorption d'eau, notamment l'interférométrie laser, la spectroscopie Raman, la spectroscopie IRTF et la calorimétrie à balayage différentiel, etc. [181,183,184]. Dans le cas d'un suivi gravimétrique, l'évolution de la masse d'eau présente dans l'échantillon à l'instant  $t$ ,  $m_e(t)$ , divisée par la masse d'eau à saturation  $m_{e\infty}$  en fonction de la racine carrée du temps  $[(t)^{1/2}]$  présente l'allure illustrée dans la Figure 1-32.

La courbe LF (Linear Fickian) représente l'évolution de la masse selon la loi de Fick. D'après ce modèle, l'évolution de la masse d'eau absorbée est linéaire dans la première phase du processus d'absorption puis tend vers un palier d'équilibre pour les temps longs. La pente de la partie linéaire permet de calculer la vitesse de la diffusion, caractérisée par la diffusivité (ou le coefficient de diffusion)  $D$ . Cette grandeur dépend généralement de la température et des conditions d'exposition/immersion. À l'équilibre, la valeur absorbée  $m_{e\infty}$  est la quantité maximale d'eau absorbable et dite de saturation. Elle permet de calculer la solubilité de l'eau dans le matériau. Ce comportement est idéal et est observé pour certains polymères et composites à matrices polymère organique [185–188] ou aucune modification chimique ne se produit.

Les courbes A, B, C, et D de la Figure 1-32 présentent des anomalies d'absorption par rapport à la loi de Fick, ces écarts peuvent être expliqués comme suit :

- La courbe A présente une absence de saturation. La cinétique présente un écart au comportement Fickien typique dans le sens où la reprise en eau n'atteint jamais un état d'équilibre. Cette cinétique pseudo-Fickienne peut être modélisée par une approche à deux phases. Ce type de résultat peut être interprété en s'appuyant sur un modèle de Langmuir [189] où deux modes de diffusion sont pris en compte. Le premier mode correspond à une partie des molécules d'eau « libre » qui diffuse selon la loi de Fick, tandis que pour le deuxième mode, la partie restante des molécules intervient dans le processus création de nouveaux sites hydrophiles au sein du matériau en formant l'eau dite « liée ». Une autre interprétation se base sur l'apparition et la mise en place de phénomènes d'endommagement tel que l'amorçage de fissuration ou de cavitation dû à des phénomènes tels que le gonflement ou la plastification [182].
- La courbe B est caractérisée par la présence de deux paliers de saturation : ce comportement est, selon Weitsman [122], lié à l'interaction entre le processus de diffusion et le comportement mécanique viscoélastique du réseau polymère. Les courbes du type B peuvent être modélisées en utilisant la loi de Fick avec des conditions limites variables avec le temps et contenant explicitement les temps caractéristiques de pseudo-saturation intermédiaire (relaxation) et la saturation finale. Ce type d'anomalie de diffusion accompagne des effets de couplage habituellement réversibles par désorption.

- La courbe C indique la présence d'un phénomène de perte de masse, lié aux conséquences de réactions chimiques qui sont habituellement associées à une dégradation du matériau. Il pourra, par exemple, s'agir d'hydrolyse ou encore de la lixiviation [115,119]. Il est possible aussi que la cause de cette perte de masse soit liée à une dégradation physique ou chimique de la matière aux alentours de l'interface fibre/matrice qui peut aboutir à une décohésion et un délaminage non réversible [190].
- La cinétique du type D correspond à un cas où la teneur en eau croît rapidement suite à un vieillissement chimique irréversible. Ce type de comportement diffusif s'accompagne habituellement d'un phénomène d'endommagement, qui s'amplifie au cours du temps. Ceci conduit généralement à de grandes déformations, voire même à la rupture de l'échantillon.

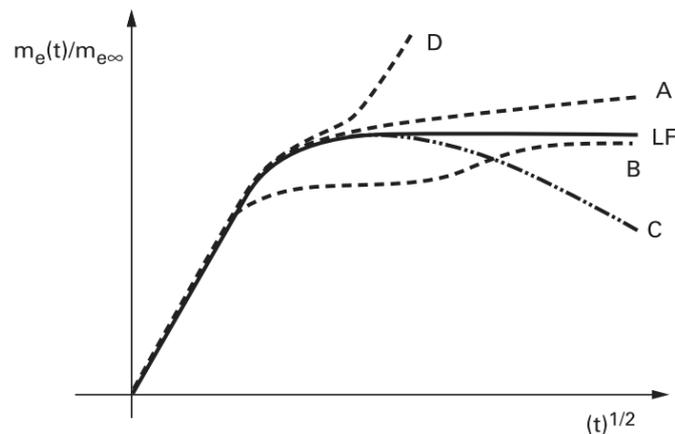


Figure 1-32 : Schématisation des courbes de prise de masse en fonction de la racine carrée du temps [124]

Généralement, ces types d'anomalies de diffusion sont des conséquences de l'action de plusieurs facteurs comme :

- La présence de réactions chimiques.
- La présence des défauts de fabrication (polymérisation incomplète de la matrice, des porosités et d'impuretés, etc.)
- La présence d'interface (2 D) et/ou interphase (3 D)
- Les phénomènes d'amorçage de fissuration et d'endommagement.

Ces phénomènes peuvent apparaître individuellement ou simultanément formant un couplage qui rend leur interprétation délicate. Ils peuvent être divisés en des phénomènes réversibles mettant en jeu le vieillissement physique ou irréversible avec l'effet de vieillissement chimique qui altère la composition moléculaire du matériau. Les courbes LF, A et B se caractérisent par un effet quasiment réversible de l'absorption d'eau dans la matrice, tandis que ce n'est pas le cas pour les courbes C et D qui indiquent un phénomène irréversible pouvant causer des endommagements entraînant des dégradations permanentes de la structure. Ces conditions d'exposition (température et humidité) et aussi la nature du composite (matrice, renforts et fraction volumique des porosités) influencent le processus d'absorption

d'eau. D'autres paramètres tels que les contraintes mécaniques, la nature de l'eau, la durée d'exposition affectent à leur tour le gain de masse du matériau. Pour une meilleure interprétation des phénomènes observés dans les courbes de la Figure 1-32, des analyses complémentaires au processus de gain de masse peuvent être conduites telles que des essais de désorption ou des analyses microscopiques et spectroscopiques (FTIR par exemple).

Si la technique de suivi gravimétrique permet d'obtenir un résultat macroscopique de la teneur en eau dans le matériau, elle ne permet pas, en revanche, d'avoir accès à la distribution de cette quantité dans le volume de matière au cours du processus d'absorption. Cette information complémentaire, peut cependant être obtenue par l'intermédiaire de modèles permettant de prédire les cinétiques de diffusion. Quelques-uns de ces modèles seront abordés dans la partie suivante de ce chapitre, où le modèle classique de Fick, l'approche de Carter et Kibler (modèle de Langmuir) ainsi que d'autres modèles seront présentés.

### ***III. 7. Approches analytiques de l'absorption d'eau***

La diffusion est le processus par lequel la matière est transportée d'une partie d'un système à un autre à la suite de mouvements moléculaires aléatoires [87]. Une forte analogie caractérise les équations qui régissent le transfert de masse et le transfert de chaleur par conduction, lui aussi, est dû à un mouvement aléatoire en vibration des molécules, d'où l'analogie analytique évidente entre les deux physiques. L'absorption d'eau peut être caractérisée par principalement deux grandeurs : le coefficient de diffusion, relatif à la cinétique d'absorption et la solubilité, relative à la quantité maximum d'eau que peut absorber le composite.

L'exploitation quantitative de la diffusion a été faite par Fick en adoptant l'équation mathématique de transfert de chaleur élaborée par Fourier. Les équations analytiques ont été proposées par Crank [87].

#### **III. 7. 1. 1 Modèle de Fick**

Selon Pritchard [67], une absorption d'humidité est de type Fickien si les courbes d'absorption et de désorption (gain et perte de masse) tracées en fonction de la racine carré du temps sont linéaires jusqu'à 60% de la teneur maximale en eau  $M_m$ , tout en étant concaves par rapport à l'axe des abscisses et en se rapprochant asymptotiquement à la valeur finale d'équilibre. Une autre condition pour qu'un comportement soit Fickien est que les courbes d'absorption ou de désorption des échantillons dont l'épaisseur est différente dans les mêmes conditions de vieillissement soient superposables [191]. L'exploitation quantitative de la diffusion a été faite par Fick en 1855 en adoptant l'équation mathématique de transfert de chaleur élaborée par Fourier en 1822. La théorie mathématique de diffusion dans un milieu isotrope est basée sur l'hypothèse que le taux de transfert de la substance diffusante à travers l'unité de surface d'une section est proportionnel au gradient de concentration mesuré perpendiculairement à la section.

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Équation 1-1}$$

Où  $F$  est le taux de transfert par unité d'aire de section,  $C$  est la concentration de la substance diffusante (l'eau dans le cas d'un vieillissement hydro/hygrothermique),  $x$  est la coordonnée dans l'espace mesurée perpendiculairement à la section et  $D$  est le coefficient de diffusion. Le signe négatif provient du fait que la diffusion se produit dans le sens inverse de la concentration élevée. C'est la première loi de diffusion.

Pour un élément de volume (Figure 1-33) de dimensions  $2 dx$ ,  $2 dy$ ,  $2 dz$  et de centre  $P(x, y, z)$  où la concentration est  $C$ , le débit pour lequel la substance diffusante pénètre dans l'élément par la surface ABCD dans le plan  $x - dx$  est donné par :

$$\Phi_{x-dx} = 4 dy dz \left( F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad \text{Équation 1-2}$$

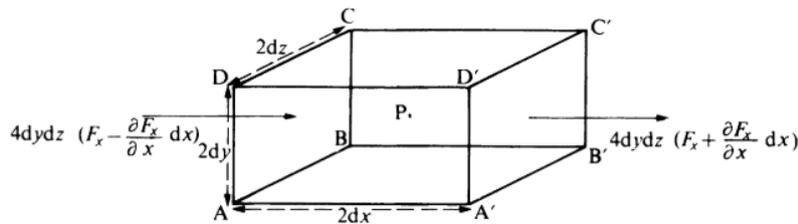


Figure 1-33 : Élément de volume [87]

$F_x$  est le flux à travers l'unité de surface du plan correspondant. Le flux sortant à la surface A'B'C'D' est exprimé par la relation :

$$\Phi_{x+dx} = 4 dy dz \left( F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad \text{Équation 1-3}$$

La contribution totale de la substance diffusante dans l'élément de volume à partir des deux faces est donc égale à :

$$\Phi_x = -8 dx dy dz \frac{\partial F_x}{\partial x} \quad \text{Équation 1-4}$$

Les quatre autres faces de l'élément de volume contribuent par :

$$\Phi_y = -8 dx dy dz \frac{\partial F_y}{\partial y} \quad \text{et} \quad \Phi_z = -8 dx dy dz \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad \text{Équation 1-5}$$

Le flux de la quantité de la substance diffusante dans l'élément à l'instant  $t$  est également donné par [87]:

$$\varphi = 8 dx dy dz \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Équation 1-6}$$

Et donc

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0 \quad \text{Équation 1-7}$$

Si le coefficient de diffusion  $D$  est constant, alors  $F_x$ ,  $F_y$  et  $F_z$  donnés par l'Équation 1-1 et l'Équation 1-7 deviennent :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad \text{Équation 1-8}$$

Si la diffusion est monodimensionnelle (1 D), c'est-à-dire que le gradient de concentration est suivant l'axe  $x$  (l'épaisseur est petite par rapport à la longueur et à la largeur,  $x \ll y$  et  $x \ll z$ ), l'Équation 1-8 peut s'écrire sous la forme simplifiée de la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation 1-9}$$

Le coefficient de diffusion  $D$ , étant constant dans des milieux homogènes, ne l'est plus dans le cas des milieux hétérogènes et donc il dépend de la concentration  $C$ . Dans ce cas, l'Équation 1-8 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad \text{Équation 1-10}$$

Dans le cas d'une plaque de dimensions infinie ( $e \ll L$  et  $e \ll l$ ), immergé dans l'eau de concentration  $C$ , les conditions aux limites du problème sont données par :

$$\begin{cases} C = C_i & 0 \leq x \leq e & t < 0 \\ C = C_\infty & x < 0; \quad x > e & t \geq 0 \end{cases} \quad \text{Équation 1-11}$$

Avec  $C_i$  est la concentration initiale et  $C_\infty$  la concentration à saturation. La solution à ce problème peut se mettre sous la forme [87]:

$$\frac{C(x, t) - C_i}{C_\infty - C_i} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t (2n+1)^2}{e^2}\right) \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \quad \text{Équation 1-12}$$

Sachant que  $M = \int_0^e c \, dx$ , alors en intégrant l'Équation 1-12 par rapport aux variables de volume, la masse totale d'eau absorbée par la plaque infinie peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{m_t - m_i}{m_\infty - m_i} = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D t (2n+1)^2}{e^2}\right) \quad \text{Équation 1-13}$$

Avec  $M_t$  est la teneur en eau à l'instant  $t$  et  $M_\infty$  est la teneur en eau à la saturation. En introduisant la fonction d'erreur par Crank [87], l'Équation 1-13 s'écrit sous a forme :

$$\frac{m_t - m_i}{m_\infty - m_i} = \frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left( \frac{\sqrt{Dt}}{e} \right) \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf} \frac{ne}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad \text{Équation 1-14}$$

Avec

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta \quad \text{Équation 1-15}$$

En simplifiant l'Équation 1-14 pour les petites valeurs de  $t$ ,  $\frac{M_t}{M_\infty}$  peut-être approximer par une fonction linéaire de  $k = (\sqrt{Dt}/e)$  jusqu'à  $\frac{M_t}{M_\infty} \approx 0,6$ . Dans ce cas, cette partie linéaire peut être approximée par la relation :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Équation 1-16}$$

Expérimentalement, une étude gravimétrique permet de calculer la teneur en eau  $M_t$  à l'instant  $t$  (Équation 1-16) et à l'équilibre  $M_\infty$  en fonction des relevés de la prise de masse pendant l'immersion  $m_t$  et la masse initiale  $m_i$ .

$$M_t = \frac{m_t - m_i}{m_i} \times 100\% \quad \text{Équation 1-17}$$

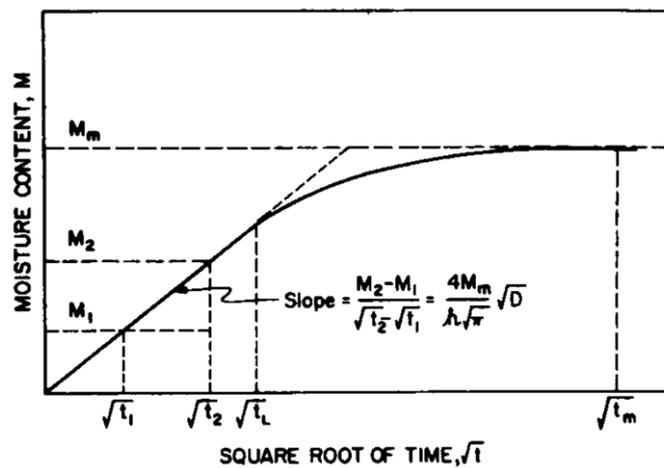


Figure 1-34: Illustration de la teneur en eau en fonction de la racine carrée du temps [185]

Le coefficient unidirectionnel de diffusion  $D$  est calculé à partir de la partie linéaire de l'Équation 1-13 en se référant à deux instants  $t_1$  et  $t_2$  sur la pente de la courbe de la Figure 1-34 tel que :

$$D = \pi \left( \frac{e}{4M_\infty} \right)^2 \left( \frac{M_1 - M_2}{\sqrt{t_1} - \sqrt{t_2}} \right)^2 = \pi \left( \frac{k}{4M_\infty} \right)^2 \quad \text{Équation 1-18}$$

Pour les valeurs de  $\frac{M_t}{M_\infty} > 0,6$ , une approximation de l'Équation 1-13 est proposée par Shen et Springer [185] comme suit :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp\left[-7,3 \left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{0,75}\right] \quad \text{Équation 1-19}$$

Cette procédure est la plus utilisée pour déterminer les paramètres de diffusion unidirectionnels dans le cas d'une hypothèse de plaque infinie, ou seulement la diffusion suivant l'épaisseur est prise en compte. Cependant, cette hypothèse est limitée et surtout pour les échantillons généralement de dimensions relativement réduites ce qui altère les résultats obtenus par cette méthode. Un moyen de résoudre le problème des petits échantillons « non infinis » est de garantir un rapport surface sur épaisseur tel que l'absorption par les bords puisse être négligée. De plus, l'anisotropie de la diffusion exigerait des rapports de forme encore plus grands. Des facteurs de correction sont proposés par Shen et Springer [185] permettant de corrélérer au mieux le phénomène. L'approche qu'ils ont utilisée consiste à considérer que dans la partie linéaire de la fonction exprimée par l'Équation 1-13, la masse totale de l'eau absorbée, est égale à la somme des masses d'eau absorbée depuis les six surfaces de l'échantillon. On obtient alors :

$$m_t - m_i = 4(C_\infty - C_i) \sqrt{\frac{t}{\pi}} (eL\sqrt{D_1} + eL\sqrt{D_2} + lL\sqrt{D_3}) \quad \text{Équation 1-20}$$

Avec  $L$  et  $l$  respectivement la longueur et la largeur de l'échantillon,  $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_3$  les coefficients de diffusion dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement. La concentration de saturation peut s'écrire sous la forme  $C_\infty = m_\infty/Lle$ , on obtient alors:

$$M_t = \frac{4M_\infty}{e\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \left( \frac{e}{L} \sqrt{D_1} + \frac{e}{l} \sqrt{D_2} + \sqrt{D_3} \right) \quad \text{Équation 1-21}$$

Finalement, par analogie à la solution de l'hypothèse de la plaque infinie, un coefficient de diffusion équivalent  $D_{\text{éq}}$  peut s'écrire sous la forme :

$$D_{\text{éq}} = D_3 \left( \frac{e}{L} \sqrt{\frac{D_1}{D_3}} + \frac{e}{l} \sqrt{\frac{D_2}{D_3}} + 1 \right) \quad \text{Équation 1-22}$$

$D_{\text{éq}}$  peut être déterminé en utilisant la même méthode décrite précédemment. Si  $D_1$  et  $D_2$  sont aussi inconnus, alors l'utilisation de trois échantillons avec des dimensions différentes permet l'identification de tous les coefficients 3D de diffusion [192].

Dans le cas d'une plaque de dimensions finies et pour des valeurs de  $D_1$ ,  $D_2$ , et  $D_3$  indépendantes de la concentration, l'équation de Fick en 3D s'écrit de la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x_1^2} + D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x_2^2} + D_3 \frac{\partial^2 C}{\partial x_3^2} \quad \text{Équation 1-23}$$

Dans ce cas-là, les conditions initiales et aux limites sont :

$$C = C_i \text{ pour } \begin{cases} -L/2 \leq x_1 \leq L/2 \\ -l/2 \leq x_2 \leq l/2 \\ -e/2 \leq x_3 \leq e/2 \end{cases} \text{ et } t = 0$$

$$C = C_\infty \text{ pour } \begin{cases} x_1 = \left| \frac{L}{2} \right| \\ x_2 = \left| \frac{l}{2} \right| \\ x_3 = \left| \frac{e}{2} \right| \end{cases} \text{ et } t \geq 0 \quad \text{Équation 1-24}$$

Une solution de cette équation peut se mettre de la forme :

$$\frac{C(x, t) - C_i}{C_\infty - C_i} = 1 - \frac{64}{\pi^3} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (-1)^n (-1)^p}{(2m+1)(2n+1)(2p+1)} \exp(-Qt) \times$$

$$\cos\left(\frac{(2m+1)\pi x_1}{L}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x_2}{l}\right) \cos\left(\frac{(2p+1)\pi x_3}{e}\right) \quad \text{Équation 1-25}$$

Avec

$$Q = \pi^2 \left[ D_1 \left(\frac{2m+1}{L}\right)^2 + D_2 \left(\frac{2n+1}{l}\right)^2 + D_3 \left(\frac{2p+1}{e}\right)^2 \right] \quad \text{Équation 1-26}$$

En intégrant l'Équation 1-25, on obtient :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right)^3 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2 (2n+1)^2 (2p+1)^2} \exp(-Qt) \quad \text{Équation 1-27}$$

Le nombre des inconnus ici est 4, les trois coefficients de diffusion unidirectionnels et la teneur en eau à saturation  $M_\infty$ . Même en faisant l'hypothèse que les deux coefficients de diffusion dans la direction transverse aux fibres soient identiques ( $D_2 = D_3$ ) dans le cas d'un composite unidirectionnel, l'identification de tous les inconnus n'est pas immédiate. Pierron et al. [192] emploient une approche qui s'appuie sur la construction d'une fonction objective  $q$  donnée par :

$$q = \sum_i [M_t(t_i) - M_i]^2 \quad \text{Équation 1-28}$$

Avec  $M_t(t_i)$  est la teneur en eau calculée à partir de l'Équation 1-27 à l'instant  $t_i$  et  $M_i$  est la teneur en eau expérimentale extraite de la courbe gravimétrique. Minimiser la fonction  $q$  permet l'identification des différentes inconnues par ajustement de la courbe de diffusion selon la loi de Fick aux données expérimentales.

### III. 7. 1. 2 Modèles non Fickien

Les comportements de diffusion ne sont pas toujours Fickiens. Si la matrice en elle-même présente un comportement anormal (non-Fickien), alors tout le composite l'aura. Par ailleurs, si la matrice contient des porosités, des fissures, des délaminages ou autres dommages se développant dans le matériau, la diffusion peut être altérée. La qualité de la cohésion fibre/matrice au niveau de l'interface joue aussi un rôle très important si l'humidité se propage le long de cette interface [67]. Dans cette partie, des modèles analytiques de diffusion non Fickien sont présentés.

Ces modèles de diffusion peuvent être classés en deux catégories, ceux pour lesquels le coefficient de diffusion n'est pas constant, et ceux pour lesquels les conditions aux limites sont variables.

#### Ajustement du coefficient de diffusion

Bao et Yee [193,194] ont étudié le comportement de diffusion d'eau dans des composites à matrice bismaléimide renforcés par des fibres de carbone. Dans leurs études, ils ont employé deux formes différentes du coefficient de diffusion  $D$  :

$$D(t) = D_0(-k\sqrt{t}) \quad \text{Équation 1-29}$$

$$D(t) = D_0 \exp(-k\sqrt{t}) \quad \text{Équation 1-30}$$

Avec  $D_0$  et  $k$  sont des paramètres d'ajustement.

Le coefficient de diffusion dépendant du temps a été appliqué aussi par Roy et al.[195]. Les auteurs ont utilisé la série de Prony pour exprimer le coefficient de diffusion sous la forme suivante :

$$D(t) = D_0 + \sum_{r=1}^R D_r [1 - \exp(-t/\tau_r)] \quad \text{Équation 1-31}$$

Avec  $D_0$  et  $D_r$  qui sont des coefficients de Prony dépendant de la température et  $\tau_r$  est un temps de retard. En tenant compte de ce coefficient de diffusion variable, la solution de l'équation de Fick 1D à l'instant  $t$  (Équation 1-13) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2\pi^2}{e^2}\right] \times \left\{ D_0 t + \sum_{r=1}^R D_r [t + \tau_r (\exp(-t/\tau_r) - 1)] \right\} \quad \text{Équation 1-32}$$

Ce modèle a été appliqué par LaPlante et al. pour décrire l'absorption d'eau dans des adhésifs époxy [196]. Les paramètres  $D_0$ ,  $D_r$  et  $\tau_r$  sont déterminées en ajustant la solution de l'Équation 1-32 aux données expérimentales.

D'autres auteurs comme Chen et al. [197] ont constaté que le même matériau peut présenter des comportements différents qui dépendent essentiellement de la température et de l'humidité. Pour cela ils proposent un modèle de Fick modifié, où la diffusion est fonction de la concentration  $C$ . Cette dépendance est exprimée par :

$$D(C) = D_0 + a \frac{C}{C_s} \quad \text{Équation 1-33}$$

Avec  $D_0$  qui est le coefficient de diffusion à concentration d'humidité nulle,  $C_s$  est la teneur maximale en humidité et  $a$  un coefficient de corrélation. La résolution d'un tel modèle se fait généralement par le biais des méthodes d'éléments finis. Ce phénomène est particulièrement observé sur un mélange de polymère chargé pour mise en forme par moulage, et la déviation par rapport à une diffusion Fickienne est liée à l'hétérogénéité et la présence d'une deuxième phase. D'autres auteurs ont proposé que la diffusion d'eau qui ne suit pas la loi de Fick puisse être décrite en utilisant une diffusivité dépendante de la teneur en eau selon un ajustement de la loi de puissance [198].

#### Modèles de couplage Diffusion-Relaxation

Les modèles précédents traitent des comportements non-Fickien en modifiant et en ajustant le coefficient de diffusion comme une variable. D'autres auteurs se sont intéressés à des modèles Fickiens où un couplage diffusion-relaxation est pris en compte. Ce couplage est généralement basé sur l'hypothèse suivante : la partie initiale de l'absorption est dominée par la diffusion, tandis que le second stade est dominé par la relaxation du matériau. En d'autres termes le transport est un effet combiné de diffusion physique et d'interactions chimiques. Ces modèles à deux phases se basent généralement sur l'hypothèse que le mécanisme physique liée à la diffusion des molécules d'eau dans les volumes libres et le mécanisme chimique où les molécules d'eau se lient fortement à certains groupes fonctionnels hydrophiles tels que les hydroxyles de la résine se produisent simultanément. En tenant compte de ces hypothèses, la concentration totale  $c$  est considérée comme la somme de la concentration due à la diffusion Fickienne  $c_I$  et la concentration due à la diffusion non-Fickienne  $c_{II}$  tel que :

$$c = c_I + c_{II} \quad \text{Équation 1-34}$$

La teneur en eau globale peut alors être écrite sous la forme :

$$M = M_I + M_{II} \quad \text{Équation 1-35}$$

Cai et Weitsman [199] considèrent que le comportement non-Fickien est dû au comportement viscoélastique des polymères. Étant donné que la réponse des matériaux dépend du temps sous des conditions ambiantes constantes, la condition aux limites en termes de concentration n'est pas constante mais elle est une fonction du temps. Cette condition limite viscoélastique peut s'écrire sous la forme :

$$c = f(t) \quad z = 0; z = h \quad t > 0 \quad \text{Équation 1-36}$$

Les travaux de Long et Richman [200] sur les gradients de concentration lors de la diffusion des vapeurs dans les polymères ont abouti à une expression qui prend en compte l'évolution de la concentration en fonction du temps. Ils ont proposé d'écrire la concentration ainsi :

$$c = [c_0 + c_1(1 - e^{-\psi t})]H(t) \quad z = 0; z = h \quad t > 0 \quad \text{Équation 1-37}$$

Avec  $c_0$  est la condition aux limites initiale,  $c_1$  est le coefficient de la condition limite viscoélastique,  $\psi$  est le taux de relaxation et  $H(t)$  est la fonction de Heaviside. En écrivant cette concentration sous la forme de la série de Prony, l'équation 10 devient :

$$c = \left[ c_0 + \sum_{n=1}^N c_n(1 - e^{-\psi_n t}) \right] H(t) \quad z = 0; z = h \quad t > 0 \quad \text{Équation 1-38}$$

Cette condition aux limites montre qu'un temps prolongé est nécessaire pour atteindre l'équilibre de la concentration à la surface. Crank [87] a résolu le profil de concentration de la problématique en proposant une condition limite tel que :

$$c = (1 - e^{-\psi t})H(t) \quad z = 0; z = h \quad t > 0 \quad \text{Équation 1-39}$$

Les solutions incorporant les conditions aux limites viscoélastiques sont proposées comme suit :

$$c = c_0 c_I + \sum_{n=1}^N c_n c_{II} \quad z = 0; z = h \quad t > 0 \quad \text{Équation 1-40}$$

Et

$$M = c_0 M_I + \sum_{n=1}^N c_n M_{II} \quad \text{Équation 1-41}$$

Cette approche des concentrations aux limites variables a été utilisée pour caractériser la prise en eau des adhésifs à base de résine époxy chargée de particules à plusieurs températures [201,202].

Dans les travaux de Berens et Hopfenberg [203,204], les comportements diffusif des polymères vitreux sont non-Fickiens et très variés. Ces cinétiques différentes sont interprétées par un seul modèle

mathématique impliquant une superposition linéaire d'un ou deux termes de relaxation du premier ordre (Équation 1-42) phénoménologiquement indépendants sur l'équation de la diffusion Fickienne idéale.

$$\frac{dM_{II}}{dt} = \psi[M_{mII} - M_{II}] \quad \text{Équation 1-42}$$

Avec  $M_{II}$  est la teneur maximale en humidité par le mode de transport anormal,  $\psi$  est le taux de relaxation déterminé de manière empirique. Afin de prendre en compte de multiples processus viscoélastiques au sein de la même structure polymère qui ont un temps de relaxation différent, le deuxième terme de teneur en humidité  $M_{II}$  peut être exprimé sous la forme d'une série tel que:

$$M_{II} = \sum_{n=1}^N M_{mII,n} (1 - e^{-\psi_n t}) \quad \text{Équation 1-43}$$

L'implémentation de l'Équation 1-43 dans l'Équation 1-35 donne la teneur totale en eau dans une plaque rectangulaire qui peut être écrite sous la forme:

$$M = M_{mI} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -(2j+1)^2 \pi^2 \left( \frac{D_z(T)t}{h^2} \right) \right]}{(2j+1)^2} \right\} + \sum_{n=1}^N M_{mII,n} (1 - e^{-\psi_n t}) \quad \text{Équation 1-44}$$

Les processus de relaxation semblent être liés à une redistribution lente du volume libre [203]. Selon les auteurs, le modèle de diffusion-relaxation semble fournir une analyse significative de plusieurs « anomalies » non Fickiennes. Expérimentalement, un maximum de deux processus de relaxation sont suffisants pour correspondre aux données expérimentales par ajustement des courbes. Les données expérimentales qui pourraient être bien ajustées en utilisant un seul terme de relaxation suggèrent que l'interaction polymère-eau et les mécanismes de relaxation étaient similaires ou qu'il n'y avait qu'un seul mécanisme dominant. Dans le cas où les données ajustées utilisant deux termes de relaxation, les contributions des deux mécanismes pourraient être considérées séparément. Le modèle avec un seul terme de relaxation a été appliqué par Pritchard et Speake [205] pour décrire le comportement non-Fickien des résine polyesters insaturés et des composites polyester/fibres de verre.

#### Modèle de Carter et Kibler

Le modèle de Carter et Kibler est inspiré de la théorie de Langmuir et considère que l'eau peut se trouver sous deux phases dans le milieu de diffusion : une première phase de molécules d'eau libre de diffuser mais qui peut se lier à des sites spécifiques selon la probabilité  $\gamma$  (dite de piégeage) et une seconde liée aux sites actifs qui peut se libérer selon la probabilité  $\beta$  (dite de libération) [189]. Dans ce cas, deux nouveaux paramètres sont ajoutés à la loi de diffusion Fickienne :

- $\beta$  représente la probabilité pour une molécule d'eau libre de se lier.
- $\gamma$  représente la probabilité pour une molécule d'eau de la phase liée de se libérer.

Si on considère la teneur en molécules d'eau mobiles  $n(t)$  et la teneur en molécules d'eau liées par  $N(t)$  par unité de volume au temps  $t$ , à saturation, on obtient :

$$\gamma n_{\infty} = \beta N_{\infty} \quad \text{Équation 1-45}$$

Le modèle de Carter & Kibler est basé sur l'hypothèse que la diffusion des molécules mobiles est conforme à la théorie de la diffusion simple modifiée par les phénomènes des sources et des puits (sources and sinks). Dans le cas unidimensionnel, les densités moléculaires à la position  $x$  et au temps  $t$  satisfont le système d'équations :

$$\begin{cases} D_{\gamma} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} \\ \frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \\ c = n + N \end{cases} \quad \text{Équation 1-46}$$

$D_{\gamma}$  représente la diffusivité des molécules libres. La résolution de l'Équation 1-46 dans le cas unidirectionnel s'écrit alors sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} e^{-\gamma t} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D t (2n+1)^2}{e^2}\right) \right) \\ + \frac{\beta}{\gamma + \beta} (e^{-\beta t} + e^{-\gamma t}) + (1 - e^{-\beta t}) \end{aligned} \quad \text{Équation 1-47}$$

En adoptant les mêmes hypothèses présentées pour le modèle de Fick, la courbe d'absorption peut être interprétée sur deux parties : Pour les temps courts ( $Dt/e^2 < 0,05$ ), une approximation de  $\frac{M_t}{M_{\infty}}$  s'écrit:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{\gamma}{\gamma + \beta} \frac{4}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Équation 1-48}$$

On peut noter que si  $\beta = 0$  et  $\gamma = 1$ , l'Équation 1-47 devient équivalente à l'équation de la teneur en eau du modèle de Fick. Pour les valeurs de temps proches de la saturation, ( $\frac{Dt}{e^2} \geq 0,05$ ) on obtient :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} e^{-\gamma t} - \frac{\gamma}{\gamma + \beta} e^{-\left(\frac{Dt\pi^2}{e^2}\right)} \quad \text{Équation 1-49}$$

Carter et Kibler [189] ont supposé que la probabilité de liaison durant la première étape d'absorption est relativement faible et que le processus de transport dominant est la diffusion Fickienne. De plus, les molécules d'eau libre sont uniformément distribuées avant d'être saturées de molécules d'eau liées. Lorsque la quantité d'eau absorbée augmente, les molécules d'eau ont d'avantage tendance à interagir

avec le réseau de polymères, ce qui entraîne les liaisons hydrogène et le ralentissement du processus de transport. Ce changement dans la structure du réseau est permanent et ne peut être récupéré par le processus de dessiccation. Ce modèle a été appliqué par Ghorbel et Valentin [140] sur des composites à base de résines polyester et vinylester renforcées par des fibres de verre et immergés dans l'eau à 60° C. Comme la diffusion Fickienne, ce modèle reproduit une absorption linéaire en fonction de la racine carrée du temps aux temps courts d'immersion. Un palier de saturation est ensuite atteint, mais plus lentement et pour des durées plus longues que celles prévues par le modèle de Fick.

D'autres auteurs ont employé ce modèle pour caractériser la diffusion de l'humidité dans des composites à base de résine époxy renforcée par des fibres de verre tissées à des niveaux de température et d'humidité différents [7]. Trois types de durcisseurs ont été utilisés avec la résine époxy (diamine, cyanoguanidine et anhydride). Dans le cas où la diamine est utilisée, un comportement Fickien est observé. En revanche, pour le cas des composites avec le cyanoguanidine, un comportement non-Fickien est observé et qui peut être corrélé en utilisant le modèle de Carter et Kibler à deux phases. Par contre, dans le cas où le durcisseur anhydride est utilisé, des pertes considérables de matière ont été observées en raison de l'hydrolyse et la lixiviation de la résine. De plus, plusieurs autres études [206,207] ont montré que  $\beta$  et  $\gamma$  étaient fortement dépendants de l'humidité relative, en particulier à haute température.

#### Modèle de sorption duale

Les modèles qui prennent en compte le couplage diffusion-relaxation et les modèles de sorption duale ont certaines similitudes évidentes. Par exemple, il y a le premier terme de diffusion et deuxièmement le terme « non-Fickien » qui est exprimé par une fonction exponentielle décroissante et qui tend vers zéro au cours du temps. Pour obtenir une solution triviale du modèle diffusion-relaxation, Bond [208] a réécrit le modèle diffusion-relaxation comme suit:

$$M = \phi M_m \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -(2j+1)^2 \pi^2 \left( \frac{D_z(T)t}{h^2} \right) \right]}{(2j+1)^2} \right\} + (1-\phi) M_m (1 - e^{-\psi t}) \quad \text{Équation 1-50}$$

Avec  $\phi$  est la fraction de la teneur en humidité correspondant à chaque phase, qui doit être déterminée de manière empirique.

#### Le modèle de double Fick (PDF : Parallel dual Fickian model)

Un autre modèle qui se base sur une théorie de sorption à deux étapes de diffusion est le modèle double Fickien parallèle qui considère que le processus de diffusion se produit en parallèle à la relaxation en raison de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyyles du polymère. Le PDF peut s'écrire sous la forme [209] :

$$M = M_{mI} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -(2j+1)^2 \pi^2 \left( \frac{D_{zI}(T)t}{h^2} \right) \right]}{(2j+1)^2} \right\} + M_{mII} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -(2j+1)^2 \pi^2 \left( \frac{D_{zII}(T)t}{h^2} \right) \right]}{(2j+1)^2} \right\} \quad \text{Équation 1-51}$$

Une forme simplifiée de l'Équation 1-51 peut s'écrire tel que :

$$M = M_{mI} \left\{ 1 - \exp \left[ -7.3 \left( \frac{D_{zI}t}{h^2} \right)^{0.75} \right] \right\} + M_{mII} \left\{ 1 - \exp \left[ -7.3 \left( \frac{D_{zII}t}{h^2} \right)^{0.75} \right] \right\} \quad \text{Équation 1-52}$$

Les Équation 1-51 et Équation 1-52 montrent que la diffusion effective est la superposition de deux modèles Fickiens en parallèle mais avec des paramètres de diffusion différents :  $M_{mI}$  et  $M_{mII}$  comme teneurs en eau à saturation et  $D_{zI}$  et  $D_{zII}$  comme coefficients de diffusion du premier et deuxième stage respectivement. Ce modèle de sorption dual a été employé par Bao et Yee pour décrire l'absorption d'eau dans un composite à matrice bismaléimide renforcée par des fibres de carbone [194]. Il est à noter que même la matrice présente un comportement non-Fickien qui peut être corrélé à un modèle double Fickien, suggérant que la diffusion est gouvernée par la matrice. La première étape de la diffusion est caractérisée par une augmentation rapide de la teneur en eau due aux porosités et défauts de surface du composite. Les auteurs ont souligné l'importance particulière de l'influence des plis externes du stratifié dans le processus de la diffusion car cette dernière était largement influencée par le taux initial d'absorption d'eau qui était concentré dans les régions proches de la surface. En contrepartie, la deuxième étape est moins rapide et correspond à la diffusion dans la matrice. Ce comportement a été identifié par Loh et al. dans des adhésifs époxy chargés par des particules de caoutchouc vieillis à différents niveaux d'hygrométrie relative et dans l'eau déminéralisée [210]. Particulièrement, il a été montré que le coefficient de diffusion de la première étape est invariant, et que les comportements enregistrés sur des échantillons d'épaisseur plus importante se rapprochent d'un comportement Fickien. Ce modèle a été employé pour décrire et identifier les paramètres de diffusion d'un système de résine époxy avec différents plastifiants vieillis à 15, 40 et 70 °C dans l'eau déminéralisée [211].

Le modèle de double Fick est un cas particulier du modèle proposé par Jacobs et Jones et donné par :

$$M(t) = V_d \left\{ 1 - \exp \left[ -7.3 \left( \frac{D_d t}{h^2} \right)^{0.75} \right] \right\} + (1 - V_d) \left\{ 1 - \exp \left[ -7.3 \left( \frac{D_1 t}{h^2} \right)^{0.75} \right] \right\} \quad \text{Équation 1-53}$$

Ce modèle concerne les matériaux à deux phases constitués d'une phase dense et d'une phase moins dense [212]. Avec  $D_d$  est la diffusivité de la phase dense,  $D_1$  est la diffusivité de la phase la moins dense et  $V_d$  est la fraction volumique de la phase dense. Pour retrouver le modèle double Fickien à partir de ce modèle, Maggana et Pissis ont considéré que la première étape, où la majeure partie de l'eau est absorbée,

est lié à l'eau absorbée par la phase 1, tandis la seconde étape est attribuée à une seconde phase (phase 2), de densité ou/et de caractère hydrophile différent de la phase 1 [211].

Un autre modèle dérivé du modèle double Fick parallèle est le modèle double Fickian retardé (Delayed Dual Fickian (DDF)) [213] où une fonction puissance est ajoutée au modèle de PDF tel que :

$$M = M_{mI} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -(2j+1)^2 \pi^2 \left( \frac{D_{zI}(T)t}{h^2} \right) \right]}{(2j+1)^2} \right\} + M_{mII} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -(2j+1)^2 \pi^2 \left( \frac{D_{zII}(T)t}{h^2} \right) \right]}{(2j+1)^2} \right\} + H(t-t_1)(at^b + c)$$

Équation 1-54

Avec  $H(t-t_1)$  est la fonction de Heaviside,  $t_1$  est le temps de début de l'absorption secondaire, et a, b, et c sont des paramètres à déterminer depuis l'ajustement de courbe. Les paramètres ajoutés rendent la résolution et l'interprétation plus difficile. Pour prendre en considération le plateau de pseudo-équilibre durant la prise d'eau, Ameli et al. [207] ont proposé un modèle de Fick séquentiel (Sequential Dual Fickian (SDF)) où la seconde partie (non-Fickienne) de la prise en eau commence juste après la première étape. Ce modèle peut être exprimé mathématiquement par l'Équation 1-55.

$$M = M_{mI} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -(2j+1)^2 \pi^2 \left( \frac{D_{zI}(T)t}{h^2} \right) \right]}{(2j+1)^2} \right\} + H(t-t_1) M_{mII} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -(2j+1)^2 \pi^2 \left( \frac{D_{zII}(T)(t-t_1)}{h^2} \right) \right]}{(2j+1)^2} \right\}$$

Équation 1-55

où  $t_1$  est le temps de départ de la deuxième partie. Ce modèle correspond bien aux données de prise de masse des adhésifs structuraux à base d'époxy renforcés par des particules caoutchouc [207].

D'autres modèles non-Fickien sont proposés dans la littérature. Colin propose une modélisation cinétique non empirique de l'absorption d'eau non Fickienne induite par une réaction chimique dans les réseaux époxy-amine [214]. Ce modèle préconise la connaissance des différentes interactions et les coefficients relatifs à l'avancement des réactions chimiques qui peuvent avoir lieu dans le matériau en présence d'eau telles que la réaction d'hydrolyse.

De plus, d'autres modèles sont développés ou en cours de développement dans la littérature pour bien prendre en compte la présence des porosités dans les structures composites notamment celles au niveau de l'interface. La présence des porosités de différentes tailles et géométries dans la structure est due à des défauts de mise en œuvre ou de compatibilité et engendre systématiquement des anomalies de diffusion par rapport à une diffusion Fickienne. Dans le cas où les défauts à l'interface ne sont pas isolés et sont connectés entre eux, ils peuvent être considérés comme des capillaires formés le long de l'axe

de la fibre dans le matériau composite [215]. Ces porosités dans les matériaux composites présentent des voies supplémentaires d'absorption d'eau, ce qui explique l'absorption d'eau excédentaire observée expérimentalement dans les composites fibres de carbone/vinylester [119] ainsi que dans les composites fibres de verre/époxy [96]. Les modèles couramment utilisés pour modéliser une telle absorption sont les modèles qui se reposent sur la théorie de Langmuir tel que le modèle de Carter et Kibler [216]. Cependant, d'autres modèles prenant en compte le phénomène physique de la capillarité ont récemment été développés tel que le modèle d'écoulement capillaire proposé par Fichera et Carlsson [217] pour expliquer l'absorption d'eau dans les porosités de l'interface d'un composite fibres de carbone/vinylester. La superposition du modèle d'écoulement capillaire avec le modèle de Fick classique permet alors de donner une description complète de l'absorption d'eau dans les composites contenant des porosités. Plus récemment, une amélioration du modèle d'écoulement capillaire est proposée par Galpayage Dona et al. [218] en utilisant un modèle d'écoulement unidimensionnel de fluide à deux phases avec des paramètres dérivés de la tomographie à rayons X par micro-calcul ( $\mu$ CT) sur un composite carbone/vinylester contenant des porosités capillaires d'interfaces. Un schéma qui illustre graphiquement le modèle d'écoulement capillaire dans le cas d'un composite à renfort unidirectionnel est donnée par la Figure 1-35. La dynamique d'absorption capillaire est déterminée par les interactions du front d'eau et de la bulle d'air emprisonnée dans la porosité (Figure 1-35.b). Dans ce cas-là, la pression est une force motrice responsable du transport de l'eau par capillarité.

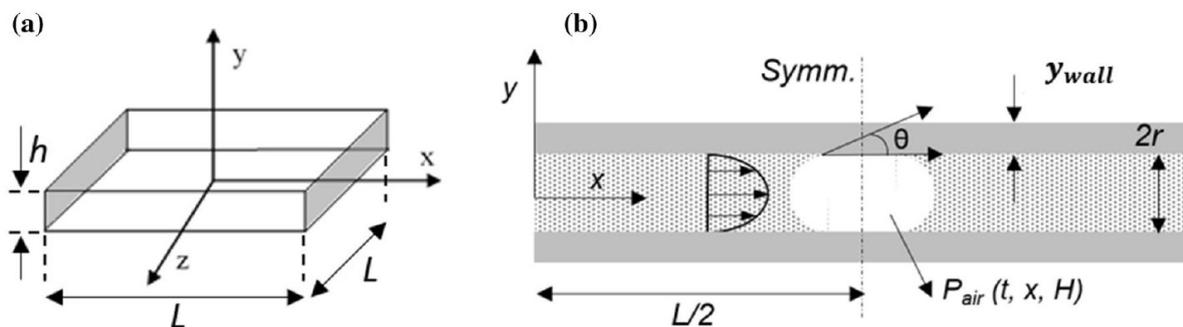
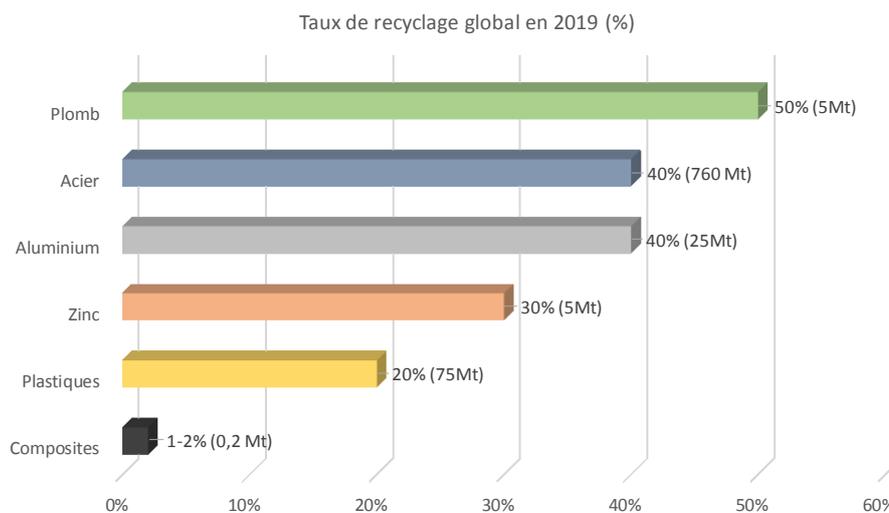


Figure 1-35 : Composite à renfort UD : a) les bords en gris sont les bords concernés par la diffusion capillaire et b) modèle d'écoulement capillaire [218]

#### IV. La valorisation des composites

Les composites à renforts fibreux sont utilisés depuis 70 ans pour remplacer les matériaux conventionnels dans un certain nombre d'applications de construction, de transport, d'énergies renouvelables et de loisirs. Les propriétés uniques offertes par les composites telles que la légèreté, le rapport performances/poids ou encore la résistance à la corrosion ont permis de nombreuses avancées technologiques, ce qui se traduit par une demande de plus en plus forte. Le nombre de structures contenant des matériaux composites est en croissance constante, mais une des contreparties est l'augmentation des chutes de production et des produits en fin de vie. Actuellement, il n'existe pas de

solutions réellement satisfaisantes pour la gestion des déchets de production de composites et des produits en fin de vie. En particulier les composites à matrices thermodurcissables posent un réel problème en raison de leur nature chimique tridimensionnelle réticulée. Le marché mondial des composites en 2019 est constitué à 61% de composites à matrice thermodurcissable, contre seulement 39% de composites à matrice thermoplastique [15]. La législation européenne impose désormais de recycler ces déchets composites au lieu de les mettre en décharge, mais les solutions de traitement existantes présentent des limites : l'incinération offre une faible efficacité énergétique et génère des émissions polluantes tandis que le recyclage mécanique ne permet que de récupérer des renforts de faibles tailles, désorienté et moins performants ce qui impacte la valeur ajoutée de ces fibres recyclées. D'autres méthodes de recyclage des matériaux composites, qui consistent à décomposer les phases polymères en espèces de faible masse moléculaire à l'aide de la chaleur (gazéification et pyrolyse) et/ou à l'aide de solvants chimiques (solvolyse notamment basse température), sont en développement et peu industrialisés. Selon les derniers chiffres publiés, seulement 1 à 2% du volume total des composites est recyclé en 2019, ce qui correspond à environ 0,2 million de tonnes. Ce taux de recyclage global est faible comparé à d'autres matériaux tels que les plastiques, l'acier ou l'aluminium comme le montre la Figure 1-36 [15].



*Figure 1-36 : Taux de recyclage global en 2019 (%) [15]*

Dans cette partie du manuscrit, deux thématiques seront abordées. La première concerne l'état de l'art spécifique à la gestion en fin de vie des bateaux de plaisance hors d'usage (BPHU), tandis que la seconde partie concernera le recyclage des composites renforcés de fibres de carbone.

#### ***IV. 1. Les bateaux de plaisance en fin de vie***

##### ***IV. 1. 1. La nature et l'ampleur de la problématique***

Les bateaux de plaisance en matériaux composites sont très durables et la gestion de leur fin de vie n'a pas constitué un problème majeur jusqu'au début de la dernière décennie. Mais depuis un peu plus de

dix ans, le nombre de bateaux arrivant en fin de vie ne cesse de croître, et leur élimination pose problème. Étant donné que les nouvelles réglementations limite l'élimination des composites aux décharges, le recyclage deviendra la seule option réaliste. Selon l'Association Européenne de Navigation de Plaisance, la durée de vie moyenne d'un bateau de plaisance gonflable est de 10 ans, 20 ans pour les bateaux à moteur et environ 30 ans pour les voiliers [219]. Il existe actuellement sur le marché Européen environ 6 à 7 millions de bateaux de plaisance dont un million en France et environ 600000 en Angleterre [220]. Si seulement 0,1 % de cette flotte Européenne arrive en fin de vie chaque année, ceci représenterait 6000 à 7000 bateaux de plaisance hors d'usage (BPHU) à traiter. Cependant, les chiffres publiés par l'organisation maritime internationale en 2017 indiquent qu'environ 140000 bateaux de plaisance arrivent en fin de vie chaque année en Europe [221]. L'estimation du gisement de BPHU en France métropolitaine est difficile à établir et à caractériser pour des raisons essentiellement de manque de traçabilité [4]. En revanche, les estimations officielles établies en 2016 indiquent pas loin de 13000 bateaux de plaisance arrivant en fin de vie chaque année ce qui représente environ 11000 tonnes de déchets dont 39 % en masse sont des déchets composites [4]. La Figure 1-37 montre une estimation des bateaux mis sur le marché français dans le passé et leur évolution en fin de vie estimée par l'EcoNav, une association Française ayant comme objectif le développement de l'éco-navigation.

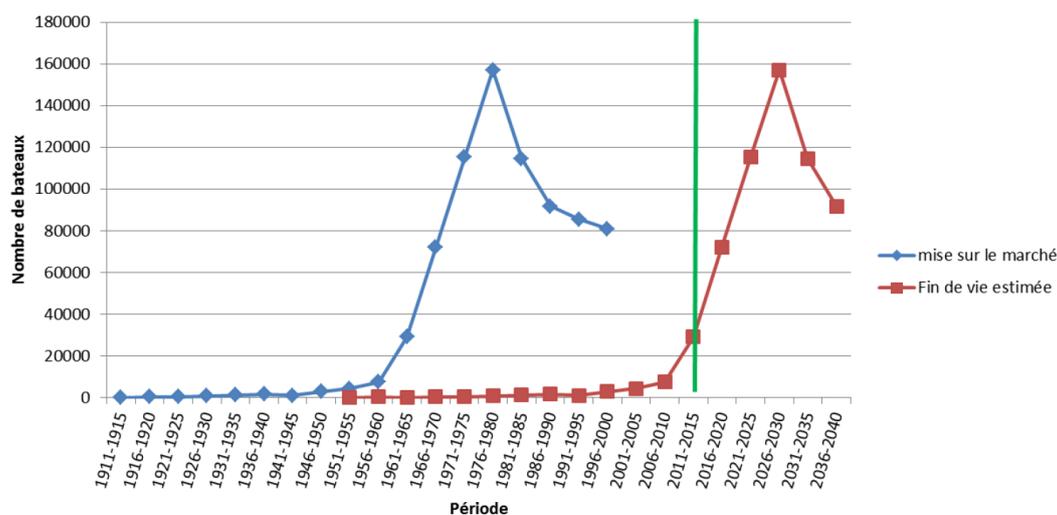


Figure 1-37 : Bateaux mis sur le marché dans le passé et fin de vie estimée [222]

L'étude du secteur de BPHU réalisée par l'Agence Norvégienne pour l'Environnement a conclu qu'il est plus pertinent de se concentrer sur les bateaux plus gros et plus lourds comme les bateaux à moteurs et les voiliers en raison de leur poids, plutôt que sur toutes les catégories plus petites qui sont plus importantes en nombre mais beaucoup plus faible en masse. En effet, 80 % des 200 à 300 BPHU (avec une majorité de petits navires d'environ 4,5 m de longueur) déconstruits et recyclés chaque année en Norvège sont constitués de composites, tandis que le reste se répartit entre des bateaux en bois et des bateaux en aluminium. La répartition en nombre d'unités et en tonnage du gisement des BPHU en Norvège est donné par le Tableau 1-9.

Tableau 1-9 : Nombre et poids des BPHU en Norvège en 2013 et estimation pour 2020 et 2030

Catégorie	Durée de vie moyenne	Nombre d'unités (2013)	Poids 2013 [tonnes]	Nombre d'unités (2020)	Poids 2020 [tonnes]	Nombre d'unités (2030)	Poids 2030 [tonnes]
Petites embarcations (< ~4 m)	30	6136	429	5922	405	11094	589
Bateaux à moteurs/voiliers sans cabine	40	2687	672	6579	1645	6234	1634
Bateaux à moteurs avec cabine	50	521	1303	3363	8408	4976	12440
Voiliers avec cabine	50	172	1151	114	7865	1035	6933
Total	-	9515	3555	17038	18323	23339	21596

Une étude indépendante menée par Eklund a estimé qu'il y a environ 3 millions de bateaux de plaisance dans les pays nordiques et que 6% de cette flotte (180000 bateaux) a plus de 40 ans d'âge moyen, soit 10 ans de plus que l'âge moyen des bateaux déconstruit en France [4].

Une situation similaire est reportée dans les autres pays Européen. En Finlande, le flux de BPHU est estimé à 3000 bateaux chaque année. Pour l'Italie et les Pays-bas, c'est environ 6000 BPHU chaque année [222]. En récapitulant, la tendance mondiale du nombre de bateaux de plaisance arrivant en fin de vie augmente, tout comme le nombre de bateaux abandonnés. En effet, selon un rapport de la commission Européenne en 2015, le nombre des BPHU devant être valorisé chaque année dans l'UE est d'environ 80000 et devrait augmenter à court et moyen terme. De plus, le nombre de bateaux abandonnés représente de 0,1 à 0,4% de la flotte Européenne et est estimé à 10000 navires par an en 2015.

À ce jour, il n'existe aucune réglementation sur l'obligation de la déconstruction des BPHU bien qu'ils soient classés comme déchets dangereux. Cependant il existe des directives européennes limitant les déchets organiques autorisés dans les décharges (1999/31/EC) et les émissions des polluants émises par les incinérateurs (2000/76/EC). Aujourd'hui, malgré les grands progrès de la gestion des déchets en Europe, il existe un besoin impérieux d'une législation spécifique relative à la gestion, à la destruction et au recyclage des bateaux en fin de vie. Il existe par contre des suggestions que la problématique de fin de vie des BPHU soit gérée par des voies similaires à celles de la directive des DEEE (directive européenne sur les déchets d'équipements électriques et électroniques, (2002/96/EC)) et les directives européennes sur les Véhicules hors d'usage (1999/31/EC, 2000/53/EC). À l'échelle européenne, seulement quelques milliers des BPHU sont déconstruits et recyclés actuellement, mais une grande partie d'entre eux sont abandonnés, mis en décharge illégalement dans des sites non autorisés voire coulés en mer [222]. Le concept de la responsabilité élargie des producteurs (REP) déjà mis en place sur d'autres filières (ex : DEEE, DEA, etc.) est déjà adopté en France et conseillé par la Commission Européenne comme la meilleure voie à suivre pour une meilleure gestion en fin de vie des BPHU. Dans

cette approche, les constructeurs eux-mêmes ont la responsabilité principale de l'élimination des bateaux en fin de vie en imposant, par exemple, des taxes de gestion de fin de vie à l'achat.

D'un point de vue technique, la composition des bateaux de plaisance est majoritairement en résine polyester renforcée par des fibres de verre. Par exemple, 80% de la flotte Norvégienne est constitué par des bateaux en composites polyester/fibres de verre [223]. Ce matériau représente 60% de la masse des bateaux à moteurs et des voiliers selon le rapport de la direction générale de l'environnement de la commission européenne sur la récupération des navires obsolètes non utilisés dans le commerce de la pêche (Figure 1-38) [224].

MATERIALS (VOLUME %)	MOTOR BOATS	INFLATABLE BOATS	SAILBOATS	OTHER BOATS
Fiberglass Reinforced Polyester (FRP)	60	2	60	65
Ropes	0	1	2	0
Wood	5	0	5	5
Metals	5	2	3	5
Glass	0,05	0	0,05	2
Plastics	0,3	20	0,3	2
PVC/ elastomers	0,5	56	0,5	2
Electric wires	0,05	1	0,05	1
Residual waters	0	0	0	0
Motors	10	10	5	10
Electric components	3	2	3	2
Appliances	5	0	5	0
Bathroom fittings	5	0	5	0
Furnitures	5	2	5	2
Sails	0	0	5	0
Oil	0,05	1	0,05	1
Refrigerants	0,05	1	0,05	1
Batteries	1	2	1	2
TOTAL % (MATERIAL/BOAT)	100	100	100	100

Figure 1-38 : Répartition massique des composants des bateaux de plaisance [224]

L'étude de la littérature disponible sur la gestion des BPHU montre que de nombreux organismes (associations, organisations gouvernementales, industriels, centres de recherches) ont entrepris des études pour examiner les options d'élimination, dans le but de trouver une solution durable pour l'élimination des coques en composites. Cependant, la plupart des rapports et articles concluent qu'il n'y a pas actuellement de marché financier entièrement viable pour le matériau car le prix de la fibre de verre recyclée est trop bas pour promouvoir son recyclage.

#### IV. 1. 2. Options de gestion de fin de vie actuelles

La situation réelle du recyclage des BPHU en composites a été étudiée par Eklund [223], Önal et al. [225], Singh et al. [226] et Jayaram et al. [227]. La majorité des BPHU et des déchets relatifs à ces bateaux finissent dans des décharges, laissés à l'abandon dans des terrains privés ou amarrés dans un port, mais ils sont parfois aussi brûlés ou coulés. Ces solutions présentent une perte économique mais aussi danger écologique. Les propriétaires ont parfois recours à ces méthodes en raison des coûts relativement élevés de la prise en charge de la déconstruction de leur bateau. Dans le cas où ces bateaux sont laissés à l'abandon, les propriétaires ne sont pas toujours identifiables (problèmes juridiques

d'indivision ou financiers) par les collectivités responsables (ports, marinas, mairie, etc.). Il existe toutefois une série de méthodes de gestion de déchets. Ces méthodes peuvent être classés par ordre de préférence décroissant comme suit :

- Prévenir la production de déchets lors de la fabrication en agissant sur le choix des matériaux, la conception et la fabrication.
- Réemployer le produit à la fin de sa vie
- Recycler les matériaux
- Incinérer :
  - Avec récupération de matière et valorisation énergétique
  - Avec valorisation énergétique
  - Sans valorisation énergétique
- Élimination par la mise en décharge

Ces méthodes sont applicables dans le cadre de la gestion en fin de vie des BPHU. Produire moins de déchets à la source tout en incorporant une démarche d'éco-conception peut être considéré par l'emploi des solutions technologiques économiquement et écologiquement viables tels que l'emploi des matières premières biosourcées ou biodégradables ainsi que l'introduction des matériaux recyclables. Mais cette méthode, bien que très favorable à long terme, ne résout pas le problème actuel de l'explosion des nombres des BPHU avec une tendance croissante chaque année. La méthode de la réutilisation concerne des bateaux qui peuvent être affectés à une application moins exigeante ou entrer sur le marché de l'occasion : tant qu'un navire reste en état de navigabilité, il peut avoir plusieurs propriétaires et donc être réutilisé.

Toutefois, la déconstruction des BPHU connaît un développement important depuis le début des années 2010 même si les données en termes de tonnage ne peuvent être qu'estimées. Le projet Européen Boatcycle a conclu qu'entre 1,5 et 2% de la flotte des BPHU de l'UE est démantelée chaque année [228]. La France et la Finlande offrent une solution administrative et économique complète de la gestion en fin de vie des navires qui ne sera pris en charge que partiellement par les propriétaires, alors qu'en Italie, en Espagne et en Angleterre, cette activité n'est pas encore encadrée par des organisations. En Suède et en Norvège, des pays ayant une flotte importante de navires de plaisance vu la longueur de leurs côtes, les projets d'implémentation de telles filières sont en cours de développement. En France, cette filière est gérée par l'APER (Association pour la Plaisance Eco-Responsable) créée en 2009 par la Fédération des Industrie Nautiques (FIN). La création de cette association a pour but de gérer la filière des déchets issus de bateaux de plaisance ou de sport dans le cadre de la mise en œuvre de la responsabilité élargie des producteurs. La législation en France oblige, depuis début janvier 2019, les constructeurs et importateurs à verser une éco-contribution pour financer la filière de déconstruction. Depuis cette date, l'APER gère et finance toutes les étapes de déconstruction d'un bateau (désimmatriculation, démantèlement, déconstruction, traitement et valorisation des déchets). Seulement le transport du bateau

jusqu'au centre de déconstruction est pris en charge par le propriétaire. Le réseau de l'APER compte aujourd'hui 24 centres de déconstruction qui ont pour rôle de dépolluer et déconstruire les BPHU en démontant les équipements réutilisables sur le marché d'occasion et en récupérant les matériaux économiquement valorisables (aluminium, acier inox). Enfin les coques seront broyées, ce qui peut aboutir à la production d'un combustible utilisable en cimenterie et donc représenter une valorisation énergétique, et éventuellement une valorisation matière [229]. Un schéma représentatif de la filière de recyclage des bateaux proposé par l'APER est donné par la Figure 1-39.

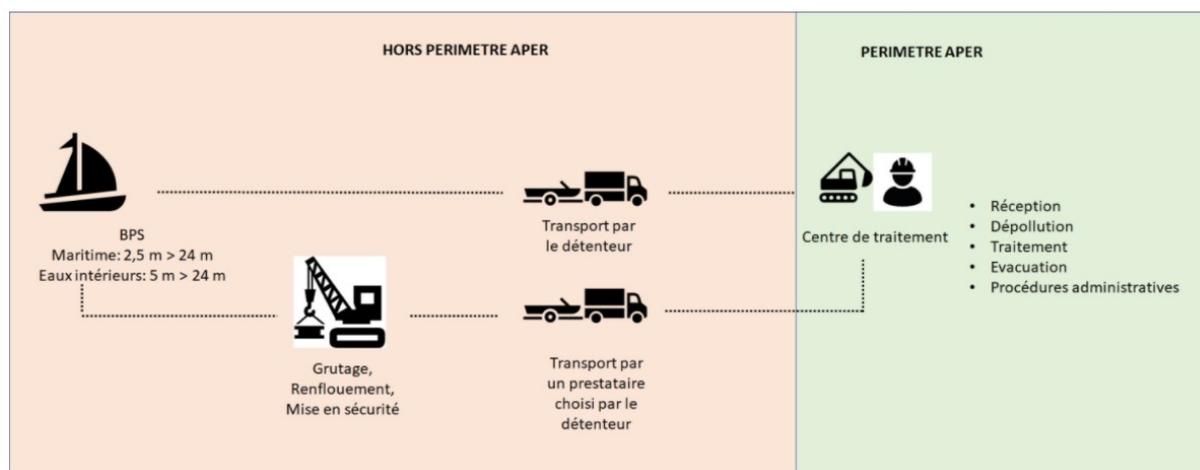


Figure 1-39 : Filière de déconstruction des BPHU en France [230]

Depuis sa création et jusqu'en 2015, environ 1000 bateaux (voiliers, bateaux à moteurs, jet skis, etc.) ont été déconstruits par le réseau de l'APER. À ce jour, aucun autre pays n'est aussi avancé et l'expérience française est prise en exemple au niveau européen avec 650 bateaux déconstruits depuis le démarrage officiel de la filière en septembre 2019 [231]. L'objectif étant d'avoir 35 à 40 centres de traitement ouverts sur l'ensemble du territoire fin 2020, sur la base d'un centre de déconstruction à 150 kilomètres maximum d'un plaisancier et de pouvoir déconstruire 20 000 à 25 000 bateaux sur la période de 2019-2023.

En Finlande, plus de 2500 BPHU ont été collectés et recyclés depuis 2005 [223]. L'acteur principal de cette filière est la société Kuusakoski Ltd et ses 22 sites de collecte avec l'aide l'organisation Finnboat, qui recycle chaque année entre 250 à 300 bateaux [223]. Ces bateaux sont typiquement des bateaux en composites avec des moteurs à bords et faisant environ 4,5 m de longueur. En Suède, moins de 100 bateaux sont déconstruits chaque année, mais depuis 2015, Sweboat avec la collaboration de Båtskroten Sverige AB et Stena Recycling AB (des compagnies de déconstruction et de recyclage) ont lancé un projet dans le but de créer un réseau national de déconstruction des BPHU. En revanche, la situation en Angleterre est différente. En effet, la société Boatbreakers qui se charge de déconstruire des bateaux reçoit 40 à 60 BPHU par semaine pour valoriser les déchets métalliques seulement et envoyer après les coques en composites en décharge [222].

L'identification du réseau de déconstructeurs de BPHU en Europe est rendu possible grâce aux projets Européens Boatcycle et BoatDIGEST. Ce dernier a permis de mettre à disposition une carte interactive donnée par la Figure 1-40. Ces différents acteurs de la déconstruction des BPHU fournissent généralement une matière secondaire de faible taille qui sera enfoui dans des bâches imperméables en centres de stockage ou transformé en combustible solide de récupération (CSR) utilisé en particulier dans les cimenteries. La gestion des BPHU est à ce jour peu rentable en raison de la structuration économique de la filière et le flux d'approvisionnement non constant de ces CSR qui limitent les investissements à long terme [232]. Depuis 2010, cette filière est très active en Allemagne pour la gestion des déchets composites notamment après la fermeture des centres d'enfouissement en 2005. En France, un test de valorisation en cimenterie de 100 tonnes de déchets de production en composites fibres de verre/polyester a été conduit par le Groupement de la Plasturgie Industrielle et des Composites (GPIC) et a conclu que cette filière est la plus intéressante d'un point de vue technico-économique [233]. Ce type de valorisation de déchet permet 67% de valorisation matière avec la conservation de la fraction minérale en oxydes stables ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) sans avoir des résidus ultimes et 33% de valorisation énergétique avec un pouvoir calorifique des composites de l'ordre de 5000 kJ/kg (par exemple, 2 tonnes de composites sont équivalentes à une tonne de charbon) [233].



Figure 1-40 : Réseau de déconstruction des BPHU – Données du projet BoatDIGEST [234]

Bien que certains équipements et constituants de valeur puissent être séparés et réutilisés, le matériau composite, constituant principal des coques, des ponts et des mâts, est généralement peu concerné par la valorisation matière, qui consiste à séparer les fibres de la matrice. En effet, les matériaux composites ont un faible potentiel de recyclage à cause de leur structure hétérogène (renfort fibreux, matrice en résine thermodurcissable et éventuellement des charges) et du prix de revient de cette méthode de valorisation qui reste trop onéreuse par rapport au prix de la matière première notamment pour les navires utilisant des composites à base de fibres de verre. C'est pour cette raison qu'actuellement le seul type de valorisation industriellement disponible pour les composites en fibres de verre est le broyage

mécanique pour réduire la taille des pièces suivi d'une valorisation énergétique ou d'une réincorporation comme renforts ou charges dans des applications moins techniques telles que les composites thermoplastiques ou thermodurcissables (SMC/BMC) et dans d'autres secteurs tels que le génie civil (constructions en béton). Ces types de nouveaux produits nécessitent des études de la formulation et du taux de substitution qui généralement ne dépasse pas 30% [235]. Par exemple, la société AB Val Composites a réussi à intégrer en 2014 les chutes de production et les composites en fin de vie provenant de l'industrie nautique dans la fabrication des dalles de terrasse [235].

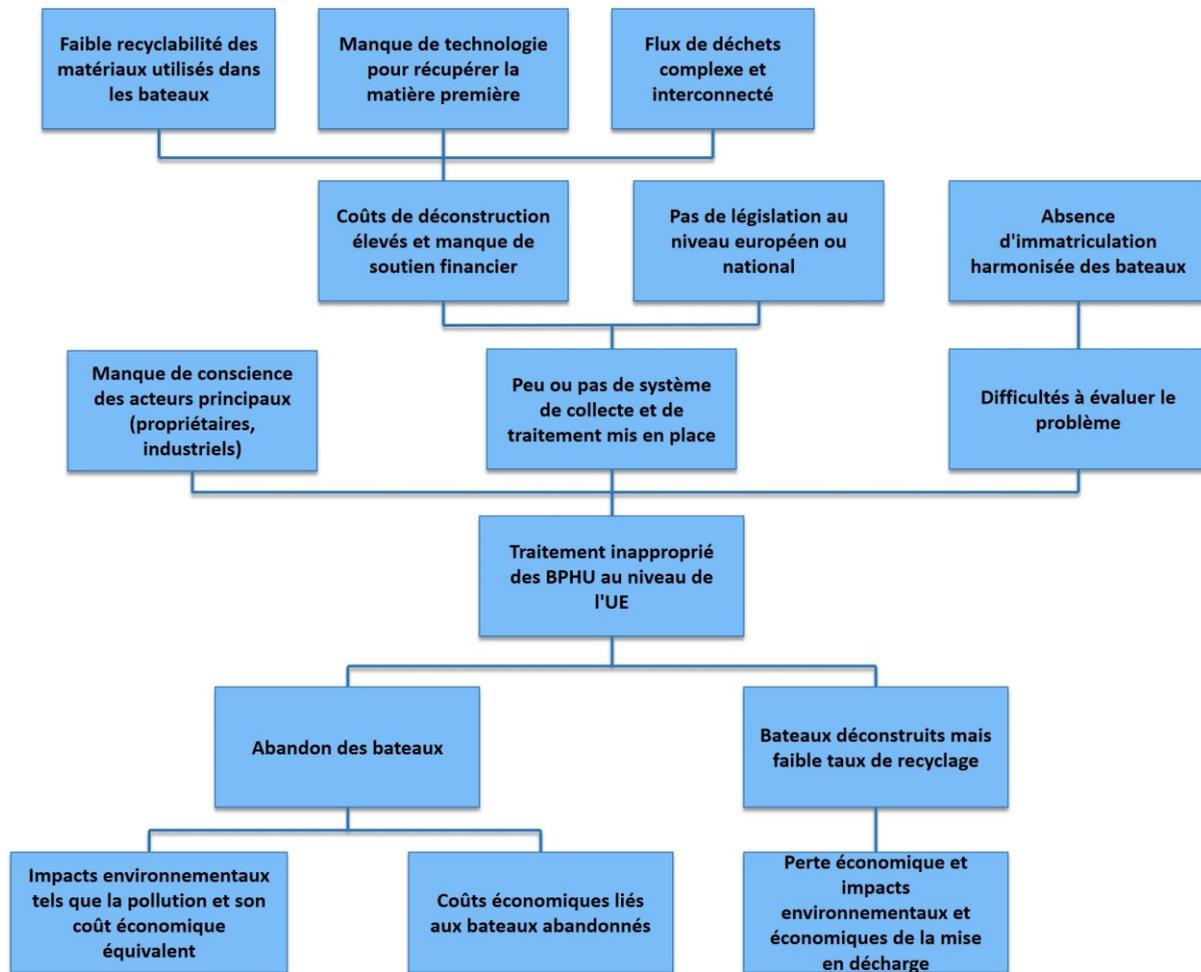


Figure 1-41 : Organigramme de gestion des bateaux en fin de vie (adapté de [222])

En conclusion, le défi de ce secteur de valorisation des BPHU est double : À la fois économique pour trouver des usages de deuxième vie de qualité pour que le prix de revente compense les coûts de collecte et de valorisation, mais aussi un défi technique pour développer d'autres technologies écologiquement et économiquement viables du recyclage des matériaux composites en général. L'organigramme de la Figure 1-41 récapitule les problématiques et les défis liés à la gestion en fin de vie des BPHU.

#### ***IV. 2. Le recyclage des composites renforcés par des fibres de carbone***

Bien que les matériaux composites en fibres de verre soient utilisés comme renforts dans la majorité des bateaux de plaisance, l'utilisation des fibres de carbone dans le secteur maritime est de plus en plus importante [236,237]. L'introduction des composites renforcés par des fibres de carbone est motivée par le besoin de pièces de structures monolithiques, légères et rigides pour des applications techniques telles que le domaine de la voile de compétition, ce qui constitue un moteur de développement dans les domaines de la conception, du dimensionnement, de la mise en œuvre et de l'utilisation des composites à hautes performances. Les fibres de carbone sont utilisées aussi dans d'autres applications marines autres que la fabrication des voiliers et bateaux de course ou des yachts de luxe [238]. En effet, ces fibres sont largement employés dans la fabrication maritime de défense, dans le secteur de la tuyauterie des plateformes pétrolières offshore [237], dans les énergies marines renouvelables ou aussi dans le secteur de réparation des structures sous-marines [239].



*Figure 1-42 : Procédure de pesage d'un mât en fibre de carbone [240]*

Inspirée de la technologie aérospatiale, l'utilisation des fibres de carbone dans l'industrie marine ne dépassait pas les 2% en 2015 [30]. La première utilisation dans le secteur des compétitions nautiques remonte à 1983 pendant la Coupe de l'America, une compétition nautique internationale à la voile [241]. Dans le cas des voiliers de compétitions, les composites à renfort en fibres de carbone sont présents dans presque tous les composants comme la coque centrale, les flotteurs, le bras de liaison et le mât d'un multicoque par exemple. Bien que ces structures soient généralement en matériau composite sandwich (peaux en FC/époxy et âme en nid d'abeille), les mâts des voiliers de compétition sont particulièrement produits par des composite monolithique fibres de carbone/époxy et leur poids peut dépasser 10 tonnes (Figure 1-42) [240].

Les avancées technologiques motivées par la compétitivité poussent alors la production des structures marines en fibres de carbone. Comme dans d'autres secteurs, notamment l'aéronautique et le transport terrestre, le volume de la production des pièces et structures en composites renforcés par des fibres de carbone est en plein essor, mais aussi le volume des chutes et déchets de production. En effet, la demande mondiale globale en fibre de carbone a été estimée à environ 84500 tonnes en 2019 [242]. En ce qui concerne les composites renforcés par des fibres de carbone, la demande a augmenté de 12,4% entre 2017 et 2018 pour atteindre 128500 tonnes. Pour l'année 2019, la demande mondiale a été estimée à environ 141500 tonnes [242]. Cependant, environ 30% (24000 t) des composites à fibres de carbone termine comme déchet de production (chutes de fabrication et/ou de finition) avant même la phase de commercialisation [237,243]. À cela viennent s'ajouter les produits renforcés de fibre de carbone qui arrivent en fin de vie chaque année. Selon Zhang et al., les déchets provenant des composites renforcés par des fibres de carbone (CRFC) devraient passer à un flux annuel mondial de 20000 t d'ici 2025 [244]. Étant donné qu'environ 47 % de la demande mondiale en fibres de carbone concerne les applications aérospatiales et celles des énergies renouvelables (éolienne principalement) et que ces applications ont des durées de vie limitées à 20 ou 30 ans, il existe une exigence claire et urgente pour le développement de techniques économiquement durables de gestion et de recyclage des déchets des CRFC. En plus du volet économique, l'impact environnemental des fibres de carbone est relativement médiocre. En effet, une production d'une tonne de fibres de carbone correspond à une production d'environ 30 tonnes de CO<sub>2</sub> équivalent selon une étude réalisée par Fraunhofer UMSICHT pour le compte de la société ELG Carbon Fibre en 2014 [243].

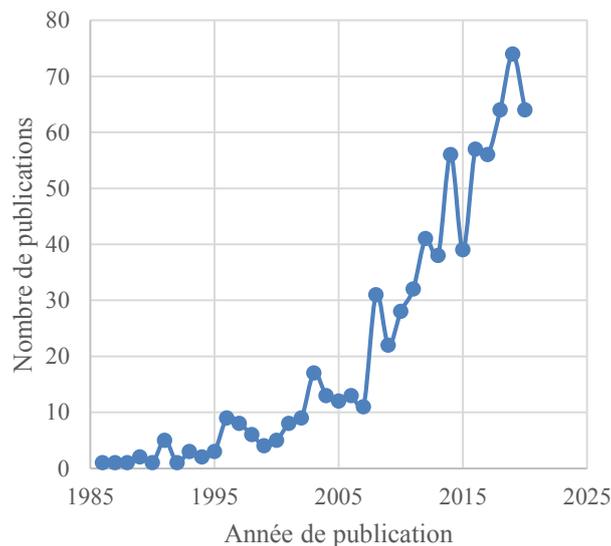


Figure 1-43 : L'évolution du nombre des publication scientifiques en utilisant «fiber reinforced polymer composite recycling» comme mots-clés. Données SCOPUS (09/09/2020)

Les chercheurs et les industriels travaillent actuellement sur le développement d'une économie circulaire des CRFC, visant à réutiliser, reconditionner et recycler les déchets de production ainsi que

les produits en fin de vie pour des avantages environnementaux et économiques. Le nombre de publications scientifiques s'intéressant au recyclage des matériaux composites à matrice polymère et à renforts fibreux est en nette augmentation depuis les années 2000 comme le montre la Figure 1-43. Dans le paragraphe suivant, une énumération des différents techniques de recyclages des CRFC est présentée.

#### IV. 2. 1. Les technologies de recyclages et de réincorporation des composites

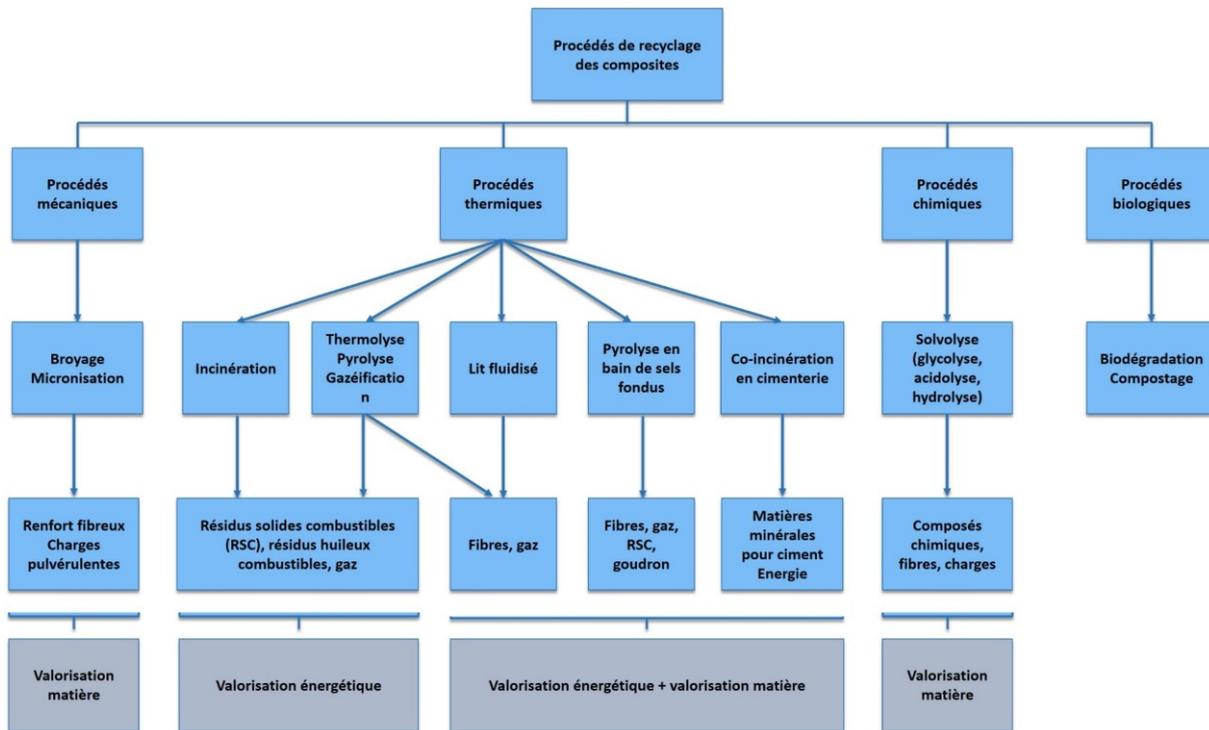


Figure 1-44 : Procédés de recyclage et de valorisation des matériaux composites organiques (adapté de [103])

Devant les enjeux majoritairement écologiques et économiques du recyclage des composites, le développement d'une économie circulaire passe obligatoirement par les cases « Recyclage » et « Réincorporation ». Chacune de ces étapes présente des verrous techniques et économiques. Les verrous économiques se concentrent sur le gisement des composites en lui-même, qui représente un volume relativement faible par rapport à d'autres matières (plastiques, métaux) et surtout sa dispersion qui engendre une collecte complexe et coûteuse. En ce qui concerne les verrous techniques, ceux-ci sont directement liés à la nature des composites à recycler, majoritairement en résines thermodurcissables qui ne sont ni fusibles ni solubles. De plus, pour une meilleure rentabilité, des propriétés mécaniques optimales doivent être conservées, c'est-à-dire sans dégradation des fibres et de l'architecture du renfort. Les techniques actuelles de recyclages des matériaux composites en général peuvent être classées selon 4 familles de procédés : Les procédés mécaniques, thermiques, chimiques et biologiques comme le présente l'organigramme donné par la Figure 1-44. Les procédés biologiques, ne concernant que les matériaux biodégradables et biocompostables, ne seront pas détaillés dans cette partie.

##### IV. 2. 1. 1 Le procédé mécanique :

Ce procédé mécanique est la technologie de recyclage la plus utilisée pour les composites à fibres de verre et de carbone, mais n'est pas adapté pour les déchets des tissus préimprégnés [235]. La réduction de la taille se fait généralement sur plusieurs étapes initialement par déchiquetage et ensuite par broyage et tamisage en fonction du produit souhaité [103]. Une fois la longueur des fibres est réduite, les fibres de carbone perdent leurs valeurs ajoutées par rapports aux fibres de verres en termes de performances mécaniques et rentabilité énergétique par broyage. Les fractions grossières ont tendances à être de nature fibreuse au contraire des fractions micronisé poudreuse. La réutilisation efficace des recyclats est basée sur la taille des particules. Ils peuvent être séparés en recyclats grossiers (fraction massique élevée en fibres) et des recyclats fins (fraction massique plus élevée en résine) à l'aide de cyclones et de tamis [245,246]. Les recyclats grossiers peuvent avoir des fibres longues de taille allant de 0,2 mm à 20 mm environ et sont généralement réincorporés comme des renforts dans des structures en béton à hautes performances ou le renforcement de l'asphalte et des enrobés routiers [247,248]. Les recyclats en fibres courtes peuvent être réincorporés comme des renforts dans des matrices thermoplastiques (ABS, PP, PMMA, etc.) ou dans des matrices thermodurcissables pour remplacer les fibres vierges dans les SMC (Sheet Molded Compound) ou BMC (Bulk Moulded Compound) [249–251]. Les particules micronisés peuvent être utilisées comme des charges dans des thermoplastiques et des thermodurcissables, mais cette technique est considérée comme peu compétitive en raison du faible prix des charges minérales vierges disponibles sur le marché [103]. Bien qu'il s'agisse d'une technologie relativement simple et mature, un inconvénient majeur du broyage des pièces composites en fibres de carbone est la perte de la continuité, la longueur et l'orientation des fibres donc leur capacité en renforcement mécanique. De plus, la faisabilité économique de la réutilisation des fibres de carbone broyées est réduite après deux cycles de recyclage en raison de la dégradation de la longueur des fibres [252]. Une fois la longueur des fibres de carbone réduite, celles-ci perdent leur valeur ajoutée par rapport aux fibres de verres en termes de performances mécaniques et rendement énergétique. C'est pour ces raisons que les recherches et les applications industrielles sur le recyclage mécanique sont plus orientés vers les composites renforcés par des fibres de verre. En effet, ceci est visible dans la dernière étude de Li et Englund, où les déchets de l'industrie aérospatiale en fibres de carbone ont été réduits en taille à l'aide d'un broyeur à marteaux suivi d'un déchiquetage. Les recyclats sont moulés par thermocompression en plaques et soumis à des essais mécaniques. Les résultats ont montré une diminution minimale de 50 à 60 % des propriétés mécaniques par rapport au composite vierge [253]. Cholake et al. ont réussi à incorporer des fibres de carbone très courtes (de 100 à 300  $\mu\text{m}$ ) recyclés par ELG Carbon Fibre Ltd comme charges dans une résine époxy. Un composite fibres de carbone/matrice époxy chargée est alors fabriqué par moulage au contact et testé. Les résultats montrent que la ténacité du composite chargé à 10% en masse avec des fibres courtes a été améliorée de 64% [254].

Dans une autre étude, Howarth et al. ont constaté le manque de données de la littérature sur le recyclage mécanique des fibres de carbone. Ils ont par ailleurs montré que le recyclage mécanique par un procédé

de broyage peut être bénéfique écologiquement, car l'énergie nécessaire pour le procédé de recyclage mécanique (0,27 – 2,03 MJ/kg) est nettement inférieure à l'énergie nécessaire pour produire la fibre de carbone vierge (183 – 286 MJ/kg) [255]. Une perspective de de cette étude est le développement d'applications en boucle fermée pour le recyclage mécanique des CRFC. D'une manière générale, le développement du recyclage matière reste conditionné par les applications en aval pour les produits issus du broyage et par le coût du broyage qui demeure conséquent.

#### **IV. 2. 1. 2 Les procédés thermiques**

Les procédés thermiques utilisés pour le recyclage des composites peuvent être divisés en deux sous familles principales. La première concerne l'incinération et la co-incinération en cimenterie. Cette dernière a été détaillée dans le paragraphe précédent et est souvent utilisée pour les composites à renfort en fibres de verre. Pour le recyclage des fibres de carbone, ce sont les méthodes de thermolyse et pyrolyse qui sont souvent employés pour leurs tolérances à tous types de contamination. Dans ces procédés, les déchets composites à recycler subissent une action thermique à haute température qui varie entre 400 et 750 °C [256,257]. Ce traitement thermique conduit à la dégradation de la matrice et à l'extraction du renfort fibreux ainsi que la formation de résidus solides, liquides et des gaz qui peuvent être utilisés comme combustibles fournissant alors une valorisation énergétique [103]. Les fibres récupérées par ce procédé peuvent être réincorporées comme renforts ou charges conductrices dans des compounds thermoplastiques ou dans des SMC et BMC. La pyrolyse se fait sous gaz inerte et sans oxygène pour éviter la corrosion et permet la récupération des fibres longues à haut module. En effet, la longueur et l'architecture des fibres récupérées sont celles du matériau de base avant pyrolyse, et la longueur ne dépasse généralement pas 100 mm. Dans ce procédé, la température de pyrolyse est un paramètre déterminant pour la qualité des fibres récupérées. Il est connu que les résines polyester se décomposent entièrement vers 450 °C sous gaz inerte, alors que toutes les autres résines thermodurcissables requièrent une température de pyrolyse minimale de 500-550 °C. A ces niveaux de températures, les fibres de carbone maintiennent au moins 90% de leurs performances mécaniques de base, alors que celles des fibres de verres chutent d'environ 50% [258]. Des pyrolyses à hautes températures (jusqu'à 1200 °C) peuvent être réalisés mais sans valorisation matière [103].

L'application industrielle de la pyrolyse est bien établie avec ELG Recycled Carbon Fibre Ltd et Carbon Conversions (États-Unis) qui annoncent une capacité de recyclage de 2000 t par an chacun [243]. Généralement, une étape post-pyrolyse sous air est nécessaire pour éliminer le char (résidu charbonné) formé sur la surface des fibres [259]. D'autres procédés dérivés de la pyrolyse permettent d'obtenir des résultats satisfaisants en termes de propriétés mécaniques et de qualité de surfaces des fibres recyclés. Parmi ces méthodes on peut citer la gazéification ou un flux contrôlé d'air ou d'oxygène permet la dégradation des résines à des températures plus basses ne causant ainsi pas la dégradation des fibres de carbone [257]. Yang et al. ont étudié la récupération des fibres de carbone d'un composite époxy/fibres de carbone sous différentes concentrations d'oxygène dans un atmosphère oxygène-azote. D'après

l'étude des caractéristiques des fibres traitées, les paramètres idéaux sont une température de 650 °C pendant 45 min avec 5% O<sub>2</sub> et 95% N<sub>2</sub>. Ils ont observé que l'oxydation des résidus de carbone présents à la surface de la fibre peut entraîner une perte de près de 50% de leur résistance à la traction [260]. La température et le temps de séjour du composite dans le réacteur sont deux paramètres importants pour dégrader complètement la matrice et obtenir des fibres en bon état et propres lors de la pyrolyse. Récemment, Deng et al. ont travaillé sur un procédé de pyrolyse assistée par des micro-ondes pour recycler les fibres de carbone d'un composite à matrice époxy. Différentes fréquences de micro-ondes ont été testées et les résultats montrent que la température optimale était de 450 °C sous un atmosphère d'oxygène. Par rapport à la thermolyse traditionnelle, la thermolyse par micro-ondes est une méthode plus rapide et plus efficace qui nécessite moins d'énergie, permettant d'obtenir un temps de réaction réduit d'environ 56% et une augmentation du taux de récupération de 15 %. De plus, les surfaces des fibres de carbone récupérées par cette technique étaient plus propres, plus lisses et contenaient moins de résidu de résine époxy [261].

Une autre technique développée vers les années 2000 à l'Université de Nottingham en Angleterre est la pyrolyse sur lit fluidisé. Ce processus de recyclage, comme quasiment toutes les autres méthodes, nécessite une étape de broyage avant d'introduire les déchets composites dans le réacteur à lit fluidisé. Il s'agit d'un lit de sable de silice (particules de 0,85 mm) fluidisé par un flux d'air chaud ayant une température de 450 à 550 °C, avec un débit entre 0,4 et 1 m.s<sup>-1</sup> [103,262]. Il est utilisé pour volatiliser les déchets broyés et donc pour décomposer la matrice et ainsi libérer les fibres. La température de fonctionnement du procédé est prise suffisamment haute pour provoquer la décomposition du polymère, laissant des fibres propres, mais pas trop élevée pour ne pas dégrader les propriétés des fibres. Les fibres peuvent ensuite être retirées du flux gazeux par un cyclone ou un autre dispositif de séparation gaz-solide et être collectées. La qualité de surface des fibres récupérés est relativement propre sans contamination superficielle significative [263]. Cependant, si des essais sur des fibres de carbone recyclées par ce procédé montrent une conservation quasi-totale du module (~223 GPa), la réduction de sa résistance maximale à la traction atteint environ 36 % [264]. Les fibres ainsi récupérées peuvent ensuite être réutilisées sous forme de renfort dans des compounds BMC ou des non tissés (Figure 1-45.d) [235]. Une étape de retraitement de surface ou d'ensimage peut s'avérer nécessaire pour une meilleure accroche fibres/matrice, mais les avantages de cette méthode en terme de gain d'énergie sont évidents [265]. Ce procédé est encore à l'échelle pilote et n'a pas encore été industrialisé. Finalement, une autre technologie de recyclage par vapo-thermolyse est en cours de développement en France qui consiste en une thermolyse à catalyse par vapeur d'eau [266].

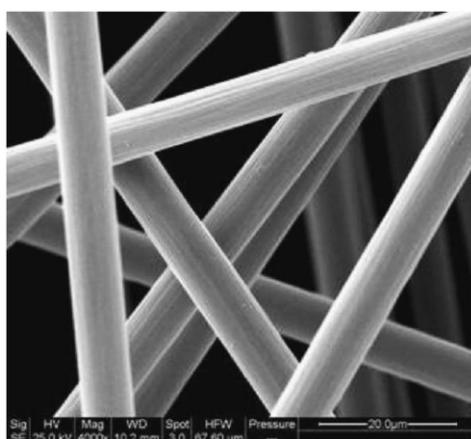


Figure 1-45 : a) Fibres de carbone recyclées par broyage [243], b) Granulés (pellets) fibres de carbone recyclés / matrice thermoplastique [243], c) Fibres de carbonnes recyclées par pyrolyse sur lit fluidisé [262] et d) Non tissé (mat de fibres recyclées) [243]

#### IV. 2. 1. 3 Les procédés chimiques

Le processus de recyclage chimique consiste généralement à dégrader la matrice polymère des composites en solutions chimiques de base qui peuvent être directement utilisées comme combustibles ou comme matière première pour la fabrication de polymères. Le processus chimique dissout généralement la partie organique des composites, de sorte que la partie restante sera constituée de résidus solides tel que les renforts et les charges [267]. Ce procédé est souvent utilisé pour le recyclage des fibres de carbone. En effet, la longueur et l'architecture des fibres recyclées ont tendance à être mieux conservées. Cependant, ce procédé consomme parfois des produits chimiques toxiques, tels que des solvants acides ou des bases (acide nitrique, acide sulfurique, toluène, etc.) [267,268]. Ce procédé de recyclage permet de récupérer des FC de haute qualité avec une perte de résistance à la traction d'environ 1% seulement et de récupérer la matrice polymère (époxy) sous forme de composé organique dans une solution d'acide nitrique, comme indiqué dans les travaux de Yuyan et al [269]. L'avantage des procédés chimiques est le large champ des conditions d'expériences possibles avec de nombreux solvants et catalyseurs disponibles, des gammes de température et de pression larges. Un autre avantage est la possibilité de travailler à des températures moins importantes que celles nécessaires pour la pyrolyse et donc de moins dégrader les fibres [270]. Bien que le développement de cette technique est remarquable, son application à l'échelle industrielle dépasse rarement le stade du démonstrateur. Ceci est lié principalement à l'hétérogénéité des déchets composites à traiter et à l'efficacité des solvants sur les différentes matrices thermodurcissables ce qui nécessite une étape préalable de tri sélectif [103].

[271] La solvolyse classique se déroule généralement à basse température ( $< 200\text{ °C}$ ) en utilisant un seul solvant, ce qui permet de mieux contrôler la réaction et d'empêcher des réactions secondaires de se produire. De plus, il est souvent nécessaire d'ajouter des catalyseurs ou des additifs pour favoriser la dégradation [270,272]. Mais il existe des procédés de solvolyse améliorés qui consistent en des mélanges optimisés de solvants dans des conditions de températures et de pressions différentes. Les solvants se trouvent ainsi dans des conditions critiques, supercritiques ou sous-critiques [273–275]. Pinero Hernanz et al. ont mené des études de solvolyse d'un composite FC/époxy en utilisant l'eau et des alcools dans des conditions opératoires et des durées de réactions variés [276,277]. Les résultats montrent que la décomposition de 98% de la résine époxy était possible en ajoutant l'hydroxyde de potassium (KOH) [271]. Les fibres récupérées ont une surface intacte et ont vu leur résistance en traction diminuer de 1,8 % seulement. Un exemple de la surface des fibres recyclées est donné par la Figure 1-46.



*Figure 1-46 : Observation microscopique de la surface des fibres de carbone récupérées après une alcoolysse (98% de la résine époxy éliminée) [277]*

La solvolyse est donc un bon moyen de récupération des renforts continus et parfois orientés à partir d'un CRFC, mais malgré une bonne conservation des propriétés mécaniques de la fibre, les solvants peuvent être néfastes pour l'environnement. Un traitement et une purification des solvants en guise de réutilisation peut être mis en place mais cela implique des coûts supplémentaires importants [278]. De plus, le procédé de solvolyse nécessite dans certains cas des équipements spécifiques avec des réacteurs pouvant résister à des conditions extrêmes (températures, solvants corrosifs, pression, etc.) pendant un temps de réaction relativement long [279].

Des études antérieures ont estimé les besoins en énergie de diverses technologies de recyclage des CRFC présentées dans cette revue des procédés de recyclage des composites, et ont constaté que les besoins en énergie étaient nettement inférieurs à ceux de la fabrication de fibres de carbone vierges. Par exemple, les rapports de Boeing affirment que le recyclage des FC permettrait une réduction d'énergie d'environ 95% par rapport à la fabrication des fibres vierges, alors que les performances mécaniques sont comparables [280]. Plus précisément, la consommation d'énergie pour le recyclage mécanique du CRFC serait de 0,27 à 2,03 MJ/kg [255], de 3 à 30 MJ/kg pour le recyclage par pyrolyse [281], 19,2 MJ/kg

pour le recyclage par solvolysse [282], contre 198-595 MJ/kg pour la production de fibres de carbone vierges [265]. Il est à noter que peu de travaux ont été consacrés au bilan énergétique et à l'impact environnemental de ces procédés de recyclage.

Pour conclure, le Tableau 1-10 ci-dessous récapitule les procédés de recyclage présentés dans cette partie en présentant leurs avantages et inconvénients.

*Tableau 1-10 : Tableau récapitulatif des différents traitements présentés.*

Procédé	Avantages	Inconvénients
Incinération	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduction de 70% de la masse et 90% du volume des déchets</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pollution et nocivité sur la santé : Émission de gaz toxique</li> </ul>
Mécanique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Récupération d'un broyat de fibres et de résine sans séparation</li> <li>• Pas d'utilisation de produits dangereux et toxiques pour l'environnement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dégradation des propriétés mécaniques des fibres</li> <li>• Architecture de fibres non-structurée</li> <li>• Utilisation limitée à des charges/renforts courts</li> </ul>
Pyrolyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Valorisation de toutes les matières premières (énergétique et matière)</li> <li>• Préservation des propriétés mécaniques</li> <li>• Pas d'utilisation de solvants</li> <li>• Industrialisation existante</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résidu charbonné (char) sur la surface des fibres</li> <li>• Pas d'élimination totale de la résine</li> <li>• Propriétés mécaniques sensibles</li> <li>• Rejets des gaz dans l'atmosphère</li> </ul>
Pyrolyse en lit fluidisé	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tolérance aux contaminations</li> <li>• Pas de résidu sur les fibres</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dégradation significative des propriétés mécaniques</li> <li>• Fibres courtes et non structurées</li> </ul>
Vapo-thermolyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de résidu char</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plus difficile à mettre en place</li> <li>• Propriétés mécaniques sensibles</li> </ul>
Solvolysse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Valorisation de toute la matière première (matrice + fibres)</li> <li>• Très bonnes propriétés mécaniques des fibres recyclées</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisation de solvants néfastes et coûteux</li> <li>• Dégradation de l'ensimage</li> <li>• Peu de tolérance à la contamination</li> </ul>
Solvolysse en conditions supercritiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durée de procédé relativement courte</li> <li>• Bonne propriétés mécaniques des fibres</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Équipements spécifiques et coûteux pour l'industrialisation</li> </ul>

#### ***IV. 2. 2. Le recyclage des composites à matrice thermoplastique***

L'utilisation croissante des composites à matrice thermoplastique est principalement due à plusieurs avantages par rapport à leurs homologues en matrice thermodurcissable : une ténacité supérieure, des temps de production courts, une automatisation possible, la possibilité d'assembler les composants par soudage et surtout leur potentiel de recyclabilité avec un taux de récupération théoriques allant jusqu'à 100 % [283]. Concernant ce dernier point, il serait probablement impossible de compter le nombre de publications sur les composites thermoplastiques qui vantent la recyclabilité comme un avantage clé de ces matériaux par rapport aux composites thermodurcissables. Pourtant, le recyclage des composites thermoplastiques est encore un sujet très récent et n'est pas encore industrialisé contrairement à certains procédés de recyclage développés et industrialisés pour les composites thermodurcissables. En effet, le recyclage des composites thermoplastiques est généralement défini comme étant techniquement plus facile parce que l'une des étapes les plus importantes et la plus coûteuse n'est pas nécessaire, à savoir la récupération des fibres au moyen de procédés thermiques ou chimiques. En effet, pour un composite thermoplastique, la matrice peut être refondue pour former un nouveau composant. Cette approche est préférable du point de vue environnemental, car les processus de récupération thermiques et chimiques sont énergivores et peuvent produire des déchets chimiques. La mise en œuvre technique du recyclage des composites thermoplastiques n'est cependant pas simple et nécessite des développements considérables pour atteindre un niveau de maturité similaire à celui du recyclage des composites thermodurcissables. L'augmentation de la production des composites thermoplastiques au cours des dernières décennies et leur maintien prévu et l'estimation de la demande dans les décennies à venir sont les moteurs du développement du recyclage de ces matériaux.

Actuellement, le recyclage des composites thermoplastiques se concentre principalement sur les chutes et déchets de production, car ceux-ci constituent la majeure partie des déchets connus. La plupart des déchets des composites thermoplastiques à fibres longues en fin de vie n'ont pas encore atteint le marché du recyclage, car la plupart des composants sont encore en phase d'utilisation et n'ont pas atteint leur fin de vie [284].

Bien que les méthodes de recyclage par voie thermiques et chimiques (solvololyse, pyrolyse et gazéification) soient utilisées industriellement pour le recyclage des polymères thermoplastiques tels que notamment le PET ou le PVC [285], le recyclage des composites à matrices thermoplastiques renforcées par des fibres longues ne suit pas cette tendance [286]. En effet, un aperçu sur la littérature concernant le recyclage des composites thermoplastiques depuis les années 1990 montre que quasiment un seul schéma est utilisé : La réduction de la taille, la séparation des impuretés si nécessaire, et la fabrication d'une nouvelle pièce [253,287]. Dans tous les cas, la pièce recyclée est fabriquée selon un procédé qui ressemble au moulage par compression de composites à fibres discontinues ou parfois au moulage par injection. Dans ces différentes approches, la longueur de fibre souhaitée va de l'échelle

submillimétrique à l'échelle centimétrique. En outre, certaines de ces solutions de recyclage nécessitent l'ajout d'un polymère vierge au produit recyclé pour réduire la fraction volumique de fibres [288].

La principale matrice à recycler présente dans le gisement des déchets de l'industrie aérospatiale est le PEEK, très souvent utilisé pour des pièces de structure dans l'industrie aérospatiale et aéronautique [283,289]. D'autres études ont été menées sur l'étude de recyclage des composites fibres de carbone / polysulfure de phénylène (PPS) [290,291] ou encore les composites fibres de carbone / polypropylène (PP) [292]. La plupart des types de déchets des composites thermoplastiques à recycler sont sous la forme des déchets semi-imprégnés ou préimprégnés, des stratifiés (chutes de découpe, etc.), et des pièces non conformes ou en fin de vie. Ces différentes chutes ou déchets se présentent dans une large gamme de tailles, de formes et d'épaisseurs. Cela empêche leur réutilisation directe pour de nouveaux produits. Une réduction de la taille est donc nécessaire pour homogénéiser la matière. Dans presque tous les cas, l'étape de réduction de la taille est opérée selon l'une des deux méthodes ci-après : Soit le broyage par impact (broyeurs à marteaux, broyeurs à couteaux, granulateurs, etc.) ou soit le broyage par cisaille/coupe. Cependant, les travaux de Roux et al. [283,293] se distinguent par l'utilisation d'une technique de réduction en utilisant la fragmentation électrodynamique permettant d'obtenir des longueurs de fibres ou des tailles de particules allant de 0,1 mm à 100 mm. Dans une récente étude, Vincent et al. ont développé une nouvelle méthode consistant à mélanger des flocons broyés du composite thermoplastique (FC/PPS) avec l'ajout d'un polymère vierge dans un mélangeur à faible cisaillement (low-shear mixing) [287]. Le mélange obtenu, sous la forme d'une pâte fondue et mélangée, est rapidement transféré dans une presse de thermocompression. Après refroidissement, la plaque moulée est extraite de la presse (Figure 1-47).

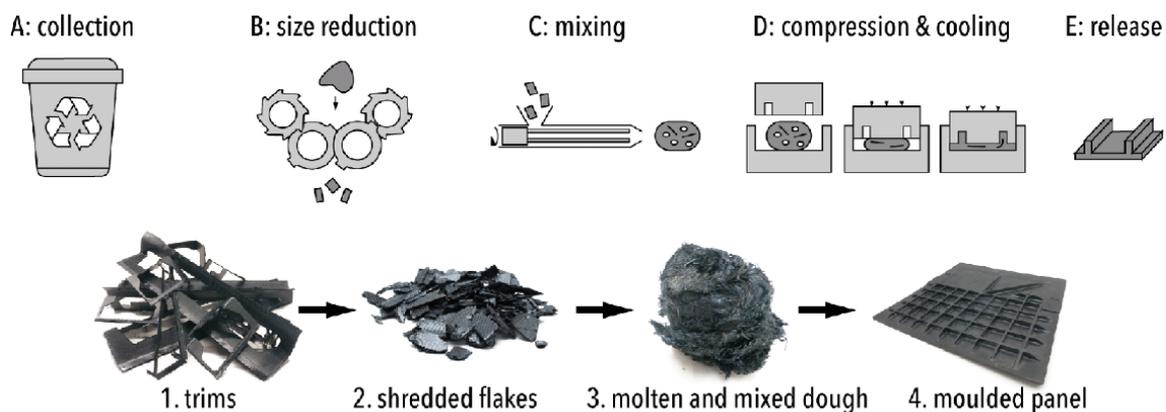


Figure 1-47 : Schéma de la méthode de recyclage par mélange à faible cisaillement [284]

Les composites thermoplastiques peuvent aussi être recyclés par deux autres méthodes. La première est le thermoformage, dans lequel les structures composites sont reformées par chauffage en une nouvelle forme. La seconde est la dissolution, dans laquelle la matrice polymère est dissoute dans un solvant afin que les fibres et la matrice puissent être récupérées séparément. Cette technique a été appliquée par Cousin et al. pour dégrader la matrice Elium d'un composite Elium/fibres de verre utilisé dans les

éoliennes [278]. Les propriétés mécaniques normalisées des fibres de verre récupérées sont légèrement inférieures aux propriétés des fibres vierges.

En contrepartie, le thermoformage consiste à chauffer des plaques minces en composites thermoplastiques au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère pour que le matériau puisse être formé en une forme tridimensionnelle dans un moule chauffé. Après refroidissement, le composite conserve cette forme. La faisabilité de cette technique de redressement est démontrée par Cousins et al. [278]. Les pièces thermoplastiques de grande taille, telles que celles des pales d'éoliennes ou des coques des bateaux, pourraient être découpées, redressées par pressage à chaud et revalorisées dans des applications tels que les planchers de bâtiments.

### ***IV. 3. Discussion***

La croissance du gisement des bateaux de plaisance hors d'usage et l'absence d'un modèle économique satisfaisant avec une législation de plus en plus exigeante accélère les recherches menées dans le but d'une gestion éco-responsable des déchets en composites principalement. L'un des principaux obstacles à toute option de recyclage est l'aspect économique de la création d'un nouveau produit à partir de déchets non désirés. Sur le plan académique, il est possible d'appliquer des nombreux traitements chimiques et thermiques pour récupérer et réutiliser le matériau en fibre de carbone ; cependant, dans l'application industrielle, les coûts associés à ces procédés deviennent souvent trop onéreux. En outre, les conséquences environnementales peuvent être aggravées par le caractère énergivore des méthodes visant à réduire ou décomposer la matrice et libérer la fibre en général et la fibre de carbone spécifiquement.

D'un point de vue économique, pour que le recyclage des composites à renfort fibreux soit d'intérêt, il est nécessaire de développer une approche de recyclage en "boucle fermée", c'est à dire un cycle de vie qui réutilise un produit en fin de vie dans un nouveau produit. Par exemple, si la fibre de carbone a été utilisée dans une pièce de structure d'un avion, elle doit alors être réutilisée dans un autre avion. Dans ce cas, les propriétés mécaniques et physiques du composite à fibres de carbone recyclées doivent être proches de celles du composite vierge. Si la fibre de carbone recyclée répond aux besoins du client (meilleur marché que les fibres vierges et bonnes propriétés mécaniques), alors la boucle fermée sera effective. Les technologies disponibles aujourd'hui permettent d'obtenir des propriétés mécaniques très proches de celles des fibres vierges. Toutefois, ces propriétés sont généralement mesurées sur des fibres unitaires uniquement. Le maintien de la longueur et de l'alignement des fibres obtenues par recyclage est limité, ce qui réduit d'autant les propriétés mécaniques globales des pièces en composites [294,295]. En raison de la longueur des fibres et de la réduction de l'alignement, les fibres recyclés d'une structure ne peuvent pas être réutilisées pour la construction d'une structure identique à l'initiale [257]. Néanmoins, en réduisant la réutilisation des fibres de carbone recyclées à des applications non critiques,

des marchés potentiels peuvent être développés comme par exemple des pièces pour l'automobile ainsi que des composants intérieurs d'avions (des accoudoirs, etc.) [257].

En complément, la première piste pour la gestion des déchets est de réduire leurs sources en adoptant l'approche d'écoconception. La recherche d'autres solutions matière plus écologiques avec un coût et des performances similaires au produit disponible sur le marché et avec des voies de recyclage rentables est une tâche délicate. Dans le cas des composites, l'étude de la substitution matière d'une matrice therm durcissable par l'utilisation d'une matrice thermoplastique performante et recyclable doit impérativement prendre en compte toutes les étapes du cycle de vie du nouveau produit, à partir de sa mise en œuvre jusqu'à la revalorisation matière. Ceci fait l'objectif de l'article 3 présenté dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

## Bilan du chapitre 1

Cette revue bibliographique a permis de mettre en avant les verrous scientifiques et techniques liés à l'emploi des matériaux composites dans la construction nautique et plus précisément dans celle du nautisme de plaisance.

Dans un premier temps, nous avons présenté le contexte général de cette étude en lien étroit avec l'environnement marin. Les spécificités de ce milieu et les avantages qu'apportent les composites dans une telle application sont détaillés. En outre, une revue complète mais non exhaustive des principaux constituants des composites (fibres et matrices) employés dans ce secteur d'application ainsi que leurs propriétés et leurs avantages a été présentée. Ceci est appuyé par des exemples historiques et modernes de structures marines en matériau composite. À travers cette première partie, l'accent a été mis sur les différents matériaux qui seront employés par la suite dans cette étude ; à savoir, les composites fibres de carbone à base de résines vinylester et Elium.

Dans un second temps, la problématique de la durabilité des composites a été abordée. Bien que les composites soient des matériaux insensibles à la corrosion et qu'ils résistent bien aux environnements agressifs, leur durabilité à long terme peut être compromise à cause des divers mécanismes de vieillissement que peuvent subir ces matériaux. Un état de l'art a permis d'identifier ces mécanismes et leurs effets pas seulement sur les polymères, mais aussi sur les fibres et les structures composites en général. De plus, cette partie a permis de détailler les conséquences d'un vieillissement accéléré dans un milieu humide sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux composites. Ensuite, une revue exhaustive a permis de mettre en avant les mécanismes de vieillissement de la résine Elium et de ces composites et de conclure sur leur bonne stabilité lors des vieillissements en les comparant à d'autres structures thermodurcissables. Par la suite, le suivi expérimental des vieillissements accélérés par des analyses gravimétriques est présenté suivi par un recensement des différentes approches analytiques de la diffusion.

Finalement, la problématique de la valorisation des composites en lien avec le contexte de la thèse a été mise en évidence. Premièrement, nous nous sommes intéressés aux bateaux de plaisance hors d'usage et aux enjeux environnementaux, économiques et techniques qui gouvernent leur prise en charge et traitement en fin de vie. L'état de l'art des options de gestion de leur fin de vie l'échelle française et européenne est ensuite présenté. Dans un deuxième temps, nous avons retracé les grandes lignes des techniques actuellement industriellement disponibles pour le recyclage des matériaux composites, avec un focus particulier sur les méthodes employées dans le cas des composites renforcés des fibres de carbone. En complément de l'introduction de l'article 3 qui sera présenté dans le chapitre 3 de ce manuscrit, cette partie présente une revue complète pour mieux contextualiser l'objectif de l'étude de recyclabilité des matériaux proposés dans cette étude. Finalement, une étude de l'état de l'art des

méthodes de recyclage des composites à matrices thermoplastiques et à renforts fibreux longs a permis de lever les ambiguïtés et de mettre en évidence le manque de développement de cette filière toujours considérée comme une voie d'écologisation des composites.

# Chapitre 2 : ÉTUDE DE LA DURABILITÉ

<b>CHAPITRE 2 : ÉTUDE DE LA DURABILITÉ.....</b>	<b>105</b>
<b>Préambule.....</b>	<b>107</b>
<b>I. Article 1 .....</b>	<b>108</b>
Abstract.....	108
I. 1. Introduction .....	108
I. 2. Materials & methods .....	110
I. 2. 1. Materials and manufacturing process .....	110
I. 2. 2. Sample conditioning and accelerated hydrothermal aging .....	112
I. 2. 3. Mechanical properties assessment .....	113
I. 2. 4. Scanning Electron Microscopy (SEM):.....	114
I. 3. Results and discussion.....	115
I. 3. 1. Kinetics of water absorption .....	115
I. 3. 2. Reversible and irreversible changes induced by hydrothermal aging.....	118
I. 3. 3. Modelling of the diffusion .....	119
I. 3. 4. Scanning electron microscope SEM.....	123
I. 3. 5. Influence of water absorption on mechanical properties .....	124
I. 4. Conclusions .....	130
<b>II. Article 2.....</b>	<b>133</b>
Abstract.....	133
II. 1. Introduction.....	133
II. 2. Materials and manufacturing processes .....	135
II. 2. 1. Materials.....	135
II. 2. 2. Manufacturing processes .....	136
II. 3. Experimental methods.....	137
II. 3. 1. Conditioning and accelerated hydrothermal aging .....	137
II. 3. 2. Tensile testing.....	138
II. 3. 3. Modal analysis:.....	138
II. 3. 4. Dynamic mechanical analysis: .....	139
II. 4. Results and discussion .....	139
II. 4. 1. Hydrothermal aging.....	139
II. 4. 2. Modelling of sorption and desorption behaviour .....	142
II. 4. 3. Evolution of mechanical properties.....	148
II. 5. Conclusion .....	157
	105

II. 6. Acknowledgment ..... 159

**Bilan du chapitre 2 ..... 160**

## Préambule

La première partie de ce travail de thèse concerne l'étude de la durabilité d'un matériau composite fibres de carbone / Elium dans l'optique d'une comparaison avec un composite à matrice vinylester : un matériau de référence connu pour ses bonnes propriétés mécaniques et sa durabilité dans des applications marines.

Le développement récent de la résine acrylique thermoplastique Elium et ses avantages notamment au niveau de la processabilité renforcent l'intérêt de son utilisation comme matrice dans des applications marines dans le cadre d'une démarche d'écoconception. Quelques premiers travaux de la littérature ont présenté des résultats prometteurs en terme de durabilité des composites à matrice Elium soumis à des vieillissements en immersion. Dans un premier temps, il s'agit de comparer les mécanismes et les effets du vieillissement accéléré à une température élevée sur différentes propriétés intrinsèques des matériaux de référence et de substitution. Dans un deuxième temps, la validation de ces résultats est obtenue à la suite d'essais de vieillissement thermohydrique à des températures différentes. Le suivi de la prise en masse relative à l'absorption d'eau permet de corréler les mécanismes de diffusion à des modèles analytiques permettant l'identification des paramètres de diffusion et leur dépendance aux conditions de vieillissement. De plus, l'évolution des propriétés mécaniques est suivie par différents essais statiques et dynamiques en accord avec les normes adéquates. En outre, des essais non destructifs d'analyses vibratoires permettent de suivre l'évolution des propriétés mécaniques pendant les étapes de vieillissement et de séchage. Finalement, une étape de séchage est alors réalisée après la fin du vieillissement pour étudier la réversibilité des mécanismes de vieillissement hydrothermique sur les résines et composites étudiés.

Ce chapitre se compose d'un premier article « Article 1 » intitulé « A novel thermoplastic composite for marine applications : Comparison of the effects of aging on mechanical properties and diffusion mechanisms » soumis pour publication dans le journal « Applied Composite Materials » et un deuxième article « Article 2 » intitulé « Effect of aging temperature on a thermoset-like novel thermoplastic composite » soumis pour publication dans « Journal of Composite Materials ».

## I. Article 1

### **A novel thermoplastic composite for marine applications: Comparison of the effects of aging on mechanical properties and diffusion mechanisms**

*Haithem Bel Haj Frej, Romain Léger, Didier Perrin, Patrick Lenny*

#### ***Abstract***

This article investigates and compares the effects of hydrothermal aging on carbon fibre / Elium thermoplastic composite and on carbon fibre / vinylester thermoset composite for marine application. Accelerated aging tests are performed by immersion in deionised water at 70 °C. Water diffusion, monitored by regular weighing, shows that both composites as well as Elium resin exhibit non-Fickian behaviour. Analytical models are proposed to fit the experimental curves and to identify and compare diffusion parameters. The aging effects on the microstructure are evaluated using SEM, while irreversibility of degradation mechanisms is investigated by desiccation tests. Mechanical tensile tests, performed before and after aging, show the slight impact of water on tensile modulus and tensile strengths for both materials. Furthermore, it was found that shear modulus and interlaminar shear strength undergo significant alteration related to irreversible physicochemical degradation of the matrix. Studied materials have shown different diffusion behaviours, but similar mechanical properties evolutions.

#### **Keywords**

Durability; Thermoplastic resin; Thermosetting resin; Mechanical testing

#### ***1. Introduction***

During last few decades, composite materials have replaced wood and metals in many marine applications such as sailing and pleasure boats. The first composite boats appeared in the early 60s, nowadays, more than 90% of pleasure boats are made from composites. While thermosetting composites are generally used in producing large marine structures by resin infusion process, their thermoplastic counterparts are less present in marine applications due to specific parts processing methods like autoclave and compression moulding. Thermoplastic composites offer considerable advantages such as increased toughness, recyclability and reparability. Recently, a new thermoplastic acrylic resin, called Elium, has been developed by ARKEMA [296]. The Elium 188-O resin have the advantage of being liquid and having a low-viscosity ( $\approx 100$  mPa.s) at 25 °C [164]. This novel reactively polymerized liquid thermoplastic resin opens new possibilities for room temperature manufacturing processes such as Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI) [153,297] and Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding (VARTM) [80,163,298]. The acrylic resin undergoes radical polymerization by peroxide compounds initiation resulting in a PMMA like matrix [299]. During the curing step, covalent bounds are created to

obtain entangled macromolecular chains with strong interactions between methacrylate side groups and primary carbon of the main chain. In return, thermosets are cross-linked polymers with a single three-dimensional macromolecular chain. Several authors have compared mechanical properties like tensile, compressive, shear and impact performances of Elixir based composites to their thermoset-reinforced counterparts. Results are found to be in the same range, except for impact resistance as acrylic composites show significant higher results [300].

Over their service life in marine environment, boats are subjected to various and coupled stresses. In addition, the temperature, composition and salinity of seawater are known to be harmful for materials when exposed for long periods [301]. Despite the layers of protection applied to the structure, the harsh environment may cause harmful damages to the submerged parts. The aging of composites in immersion can be described by several phenomena like diffusion in which water molecules ingress into free volumes of the material [302]. Other marine aging effects on composites can be osmosis, blistering, marine fouling, cavitation and erosion. The consequence of composite aging under moisture and/or water are either physical or chemical [104,301]. Physical aging includes reversible phenomena such as plasticization and swelling, which are characterised by the alteration of the spatial configuration of polymer macromolecular chains without any modification of their chemical structure. On the other hand, chemical aging concerns any phenomena involving a chemical modification of the material like hydrolysis. Both of those two aging mechanisms are usually superimposed. At macroscopic scale, the kinetics of water diffusion into composite material are frequently modelled by Fick's second law as presented in the theoretical development of Crank [87]. The water content rises gradually and then reaches a saturation plateau depending on the polarity [303] and the solubility parameters of the polymer [301]. The saturation water content is an indicator of the hydrophilic affinity of polymer matrices. When exposed to moisture, the liquids penetration tends to spread polymer macromolecules inducing an increase of the mobility of molecular chains and shorter molecular side-groups having an increase in the free volume of the polymer as a consequence. These phenomena generally lead to a lowering of polymer's glass transition temperature. When such phenomena occur in polymers, or when the composite presents structural defaults, a deviation from Fickian diffusion is generally reported and thus semi-empirical Fickian-modified models are developed to assess diffusion kinetics. If the matrix itself exhibits abnormal behaviour also called non-Fickian behaviour, then the entire composite will have non-Fickian behaviour. Then again, if the composite contains porosities, cracks or delamination, the diffusion can be altered. Several authors have developed different models in order to better understand the material "anomalous" response. Bao and Yee [193,194] and Roy et al.[195] proposed a time-dependent diffusion coefficient model in order to fit their experimental results. Chen et al. [197] proposed a concentration-dependent diffusion coefficient model, while Weitsman [304] proposed a time dependant boundary condition. Other authors were interested in Fickian models where diffusion-relaxation coupling is taken into account suggesting that an initial part of the absorption is dominated

by diffusion, while the second stage is dominated by relaxation. In other words, moisture transport is a combined effect of physical diffusion and chemical interactions. Carter and Kibler developed a Langmuir based model, which supposes that a part of the solvent molecules diffuses freely in the accessible free volume, while the other part is retained by weak interactions with hydrophilic sites [189]. More complex models were developed on the basis of chemical degradation occurring simultaneously with diffusion [305], and on diffusion in cavities [182].

In terms of water diffusivity and marine durability, few works were already published concerning Elium and Elium based composites, compared to deeply studied thermoset based counterparts [171]. Immersion effects of neat Elium resin and its glass or carbon fibre reinforced composites in seawater are found to be recoverable after drying. Compared to a marine grade epoxy resin system, the durability is found to be slightly better. In higher aging temperatures, irreversibility of the drop in mechanical properties is related to poor fibre/matrix adhesion due to incompatible sizing [174]. Despite the fact that Elium resin showed Fickian behaviour at different aging temperatures, non-Fickian behaviour is observed for carbon and glass fibre/ Elium composites [13]. Aging effects on fatigue behaviour of acrylic matrix composites under tensile and flexural loading showed good recovery of properties compared to glass and carbon reinforced marine grade epoxy [71].

In this work, hydrothermal aging behaviour of the Elium neat resin and carbon fibre reinforced acrylic resin are investigated at a constant temperature in analogy with an equivalent thermoset composite usually used in marine applications. Diffusion parameters based on both Fickian and modified-Fickian models are compared using optimisation algorithm in order to better understand degradation phenomenology. Based on both microscopic observations and quasi-static mechanical properties, the changes in microstructure and the effects of aging are discussed.

## ***1. 2. Materials & methods***

### ***1. 2. 1. Materials and manufacturing process***

In this study, a commercial balanced carbon fibre stitched biaxial fabric is used. It is a Cbx600 24K T620 from Sicomin with a density of 1.77 g/cm<sup>3</sup> and areal weight of approximately 629 g/m<sup>2</sup>. It consists of two UD layers (T620SC-24k-50C 1850 tex) of an areal weight of 309 g/m<sup>2</sup>, each superposed in  $\pm 45^\circ$  directions and stitched by a thermoplastic polyester (PES) binding yarn of an areal weight of 9 g/m<sup>2</sup>. The compatibility of the fabric is for general use like epoxy, polyester, vinylester, and phenolic resin. No special sizing for acrylic resin is used. Two resins are used in this study; the first is the Elium 188-O kindly provided by ARKEMA (Lacq, France). The detailed formulation given by the supplier shows that the majority of the polymer consists of a methyl methacrylate copolymer (70 – 90%), citral ( $\leq 5\%$ ), hydro-treated light paraffinic distillates (petroleum) ( $\leq 2\%$ ) and other additives. When the Perkadox CH-50X dibenzoyl peroxide initiator (AkzoNobel) is added to the liquid polymer, it undergoes radical polymerization followed by an exothermic peak. According to datasheet, recommended peroxide ratio

is from 1.5% to 3% depending on the reactivity needed. The polymerization occurs at room temperature so no need for post-curing. However, technical datasheet from ARKEMA recommends a post-curing at 80 °C for 4 hours for optimal mechanical properties [306]. The second resin is a pre-accelerated epoxy bisphenol-A vinylester modified resin Atlac® E-Nova MA 6215 from Aliancys. The low viscosity vinylester resin (80 – 90 mPa.s), hereinafter called ‘VE’, can be cured with normal methyl ethyl ketone peroxide like Butanox M50 and is formulated for marine applications. Table 2-1 compares the physical and mechanical properties of the two resin systems at 25° C and 3% of Benzoyl peroxide (BPO) initiator CH50X and Butanox M50 hardener for Elium 188-O and VE resins, respectively.

*Table 2-1 : Comparison of the physical and mechanical properties of Elium 188-O and VE resin*

Properties	Elium 188-O	Vinylester
Viscosity (mPa.s)	100	80-90
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.2	1.18
Peak time (minutes)	55	70 – 82
Glass transition temperature (°C)	109	105
Tensile Strength (MPa)	76	70
Tensile Modulus (GPa)	3.3	4
Tensile Deformation (%)	6	2 -3
Flexural Strength (MPa)	130	120
Flexural Modulus (GPa)	3.25	4

To produce neat resin samples, casting method is used. Elium resin and BPO initiator were manually mixed in a weight ratio of 3%, and then the mixture was casted vertically between two rectangular glass plates covered with Teflon sheet to ensure demoulding. The same method was used for vinylester resin and M50 hardener mixture. The 4 mm thickness plates hereby casted were left to polymerize for 24 hours at room temperature in the closed mould. Composite plates of 400×400 mm<sup>2</sup> were manufactured by resin infusion at room temperature. Once the resin flow achieved the end of the 4 plies fabric stack, resin inlet and vacuum outlet are closed. The infused plate was left to polymerize at room temperature for 24 hours. As for neat resin samples, no post-curing of composite plates was performed because, in contrast with boat manufacturing process in the shipyard, infused boats are left to cure at ambient temperature.

Fibre, matrix, and void volume fractions calculations are performed using density measurements with helium gas pycnometer of composite samples cut at random emplacement of the plate. The fibre volume fraction  $V_f$  (%) is calculated using Equation 2-1 below.

$$V_f = \frac{W_f}{\rho_f \times V_c} \times 100 \quad \text{Equation 2-1}$$

Where  $\rho_f$  is the fibre density ( $\text{g/m}^3$ ),  $V_c$  is the composite volume ( $\text{m}^3$ ) and  $W_f$  is fibre weight (g), calculated using Equation 2-2.

$$W_f = A_w \times N \times L \times l \quad \text{Equation 2-2}$$

Here,  $A_w$  is the fabric areal weight ( $\text{g.m}^{-2}$ ),  $N$  is the number of plies,  $L$  and  $l$  are the composite length (m) and width (m) respectively. Equation 2-3 gives the resin volume fraction  $V_r$ .

$$V_r = \frac{W_c - W_f}{\rho_r \times V_c} \times 100 \quad \text{Equation 2-3}$$

Where  $W_c$  is the composite weight (g) and  $\rho_r$  is the resin density ( $\text{g/m}^3$ ). Finally, the void volume fraction  $V_p$  is calculated using Equation 2-4.

$$V_p = 100 - V_f - V_r \quad \text{Equation 2-4}$$

Once demoulded, the plates were stored in a climatic chamber at 23 °C and 50% RH until sample preparation. For that, a circular saw is used with water cooling system. Different samples dimensions were cut according to the tests requirements. The details about the infused plates and different constituent fractions are presented in Table 2-2. The values given here are the average of at least two measurements with standard deviation in brackets.

*Table 2-2 : Processing parameters of infused composite plates*

Material	CF/ Elium 188-O	CF/Vinylester
Laminate sequence	[(0/90) <sub>4</sub> ]	[(0/90) <sub>4</sub> ]
Fibre weight fraction	71.2 (0.28)	71.1 (1.13)
Fibre volume fraction	61.8 (1.94)	59.0 (0.65)
Resin volume fraction	33.8 (1.98)	38.7 (0.24)
Void volume fraction	4.5 (0.04)	2.2 (0.40)

### **I. 2. 2. Sample conditioning and accelerated hydrothermal aging**

Before starting the accelerated aging test, samples were conditioned in a laboratory oven at 40 °C and less than 10% RH for nearly 40 days. The weight of the samples was monitored until reaching an effective equilibrium state. Then samples of both neat resins and carbon fibre reinforced Elium (denoted CF / Elium) and carbon fibre reinforced vinylester (denoted CF / VE) materials were immersed in deionised water which is shown to be more aggressive in terms of moisture absorption and the consequent decrease in material properties than seawater and salty water for polymers and their

composites [307,308]. A high temperature of 70 °C was chosen to accelerate the diffusion process with respect to both Elium 188-O and VE resin glass transition temperature ( $T_g$ ), which were found to be 102.5 °C and 115.7 °C, respectively, to avoid any activated side effects. Once immersed, samples weight is monitored using a  $\pm 0.1$  mg accurate scale (Sartorius Secura225D-1S) according to ASTM D 5229/D 5229M – 92 standard specifications. The average amount of absorbed water in a sample  $M_t$  (%) was taken as the ratio of the mass of the water in the material to the mass of the oven-dry material and expressed as follows [191]:

$$M_t(\%) = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{Equation 2-5}$$

Where  $W_i$  is the current specimen mass and  $W_0$  is the oven-dry specimen mass. The water uptake is measured regularly during aging and then water absorption is reported as a function of square root of time. Once a saturation plateau was achieved, some samples were tested to check the mechanical properties at the aged state. In addition, other samples were dried in the oven at 40 °C until reaching an equilibrium state. Figure 2-1 represents a detailed scheme of the implemented aging protocol.

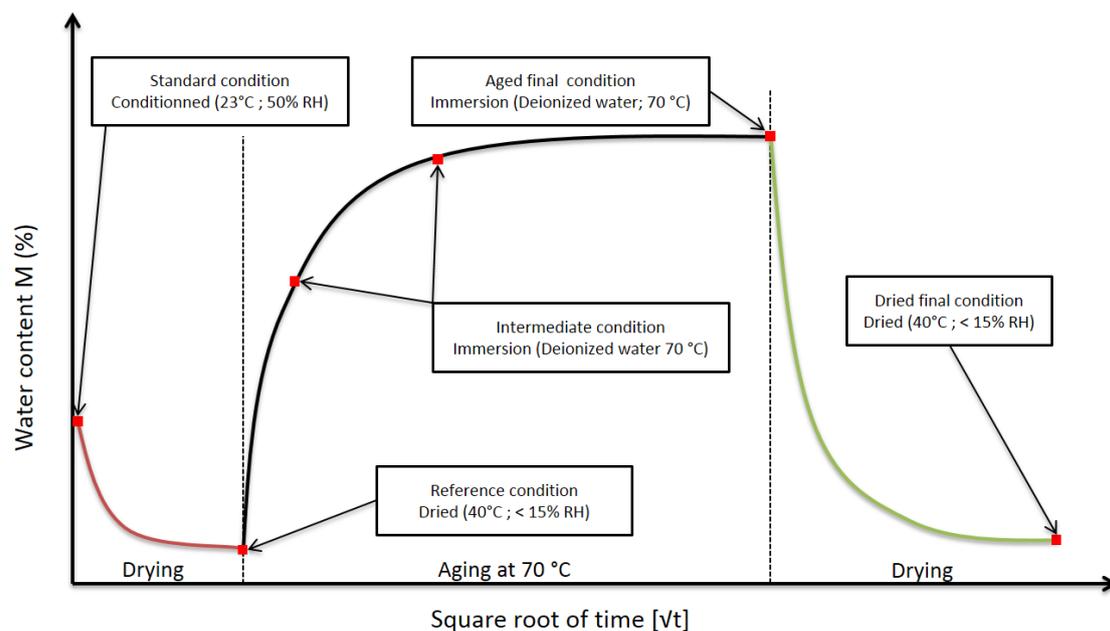


Figure 2-1 : Scheme of the aging methodology

The purpose of this aging scheme is to assess the effect of different material state, depending on their water content, on the mechanical properties. The reversibility of the aging is also studied via the final drying step.

### I. 2. 3. Mechanical properties assessment

#### I. 2. 3. 1 Quasi-static tensile test:

Tensile tests were performed accordingly to the ISO 527-4 standard on an MTS Criterion C45.105 tensile machine equipped with a 100 kN load cell. Sample dimensions are 250 mm length, 25 mm width and around 2.5 mm thickness. After surface sanding and cleaning, aluminium tabs ( $50 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$ ) were bonded to the tests specimens using Loctite Super Glue 3 adhesive. Then, test specimens were painted and speckled in order to use digital image correlation (DIC) to evaluate the in-plane strain tensor [309]. All the tensile tests were carried out at a crosshead speed of 1 mm/min in ambient atmosphere. Samples were tested at the reference and the final aged condition (Figure 2-1). Images for DIC and load were simultaneously acquired by a LabVIEW software.

### I. 2. 3. 2 Interlaminar Shear strength analysis:

Commonly referred as ILSS, the short-beam test method was used to monitor the quality of fibre/resin bond in the interphase area by means of failure resistance calculations and failure modes observations. According to ASTM D2344 / D2344M standard, the test consists of a three-point bending test with adapted close support on a Zwick-Roell testing machine (model B Z010/TH) (Figure 2-2).

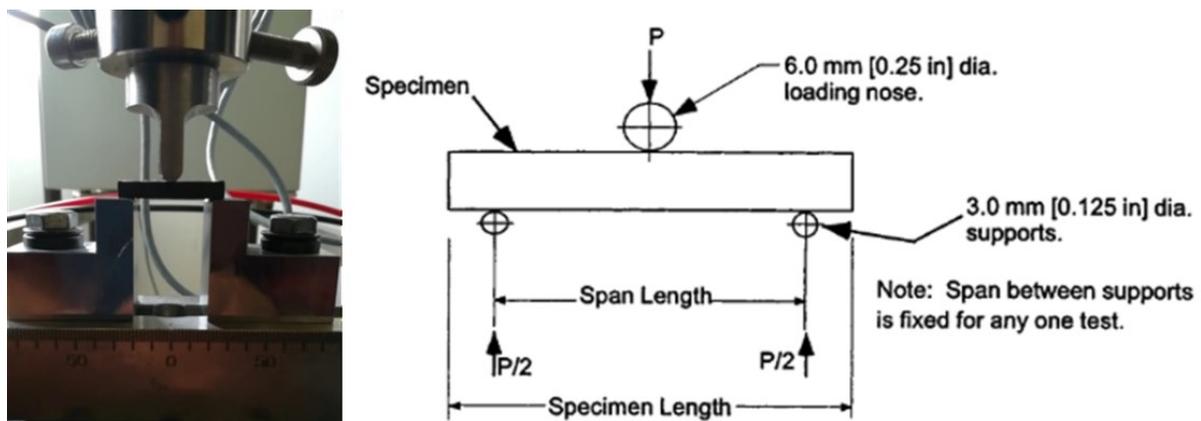


Figure 2-2: ILSS device (left) and test diagram (right) for rectangular laminates

For this test, specimens were machined from plates of 5 mm thickness (8 plies of carbon fibre fabrics). Samples were cut in accordance with the recommendations of the standard, with a span length of 20 mm and the dimensions were ( $30 \times 10 \times 5$ )  $\text{mm}^3$ . The load was applied at 1 mm/minute on load cell of 10 kN and an accuracy of 0.1 N. The apparent interlaminar shear strength  $\tau$ , expressed in MPa, is calculated using the following equation:

$$\tau = \frac{3}{4} \times \frac{P_m}{b \times h} \quad \text{Equation 2-6}$$

where:  $P_m$  is the maximum load observed during the test (N),  $b$  and  $h$  are the measured width and thickness (mm), respectively.

### I. 2. 4. Scanning Electron Microscopy (SEM):

Scanning electron microscopy can provide more detailed information on the fibres, matrix and fibre/matrix interface state. All those components have been observed before and after aging. An FEI

Quanta 200 FEG was used for images acquisition. To do so, polished sections were prepared by casting a polymer in a specimen holder. After polymerization, the top surface of the samples was polished and a thin carbon foil was applied using a Balzers CED030 metal coater.

### I. 3. Results and discussion

#### I. 3. 1. Kinetics of water absorption

##### I. 3. 1. 1 Case of resins

In this study, hydrothermal aging mechanisms are accelerated by increasing the temperature. The experimental and numerical fitted water absorption curves as a function of the immersion time of both resin systems samples of identical dimensions are presented in Figure 2-3.

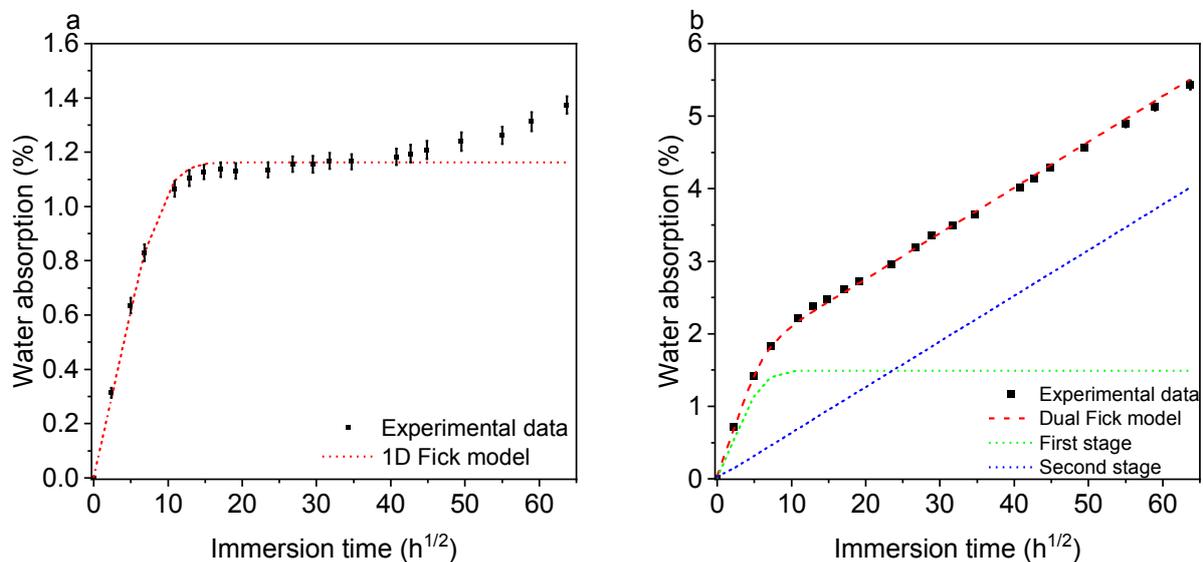


Figure 2-3 : Experimental data and model results of water absorption as a function of the square root of the immersion time of (a) VE and (b) Elium resin specimens immersed in water at 70 °C.

For VE resin coupons (Figure 2-3.a), having dimensions of  $50 \times 50 \times 4 \text{ mm}^3$ , absorption curves follow a typically Fickian diffusion, explained by an almost unidirectional diffusion through the thickness of the plates, and can be divided into two stages. The first part shows a linear evolution of the quantity of water absorbed as a function of the square root of time. After 170 hours of immersion, an intermediate equilibrium plateau is observed at the level of 1.15% of the amount of water absorbed. Then, after about 1700 hours, a new build-up is observed. This phenomenology known as two-stage water diffusion is related to irreversible reactions between the polymer chains and water, with the formation of hydrogen bonds [310]. For Elium 188-O resin, the diffusive behaviour is different. A first linear part up to 64 hours of immersion and around 2% of water content is followed by a change of the slope. The behaviour is non-Fickian since a saturation plateau is not reached during the immersion period. This type of diffusive behaviour shown in Figure 2-3.b is usually accompanied by a phenomenon of damage, which increases over time [124]. According to the manufacturer, the Elium resin consists of around 50% to

85% of methyl methacrylate (MMA) monomer. In the literature, the saturation level of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is about 2.2% at 27° C [311]. In the presence of high temperature, the mechanism of aging is accelerated and the PMMA undergoes hydrolysis at the level of the lateral groups. Water molecules diffuse into the material by establishing hydrogen bonds with the polar carbonyl groups of PMMA. There is then a change in the polarity of side groups: more polar acid groups replace the initial groups. The formation of these acidic groups causes an increase in hydrophilicity. It has been shown that in PMMA whose polarity has been increased, absorbed water forms clusters on the surface of the material [312].

### **I. 3. 1. 2 Case of composites**

Carbon fibre reinforced vinylester and Elium composite specimens are immersed in deionised water. At relatively high temperatures, sorption mechanisms are accelerated and degradations can worsen. For both composites, mass gain curves of square shaped specimens ( $180 \times 180 \times 2.5 \text{ mm}^3$ ) are shown hereafter. Figure 2-4.a shows the evolution of the amount of water absorbed for CF / VE composite samples. The first part of the curve is linear, which corresponds to Fickian diffusion kinetics. A pseudo-saturation plateau is then observed at the level of 0.35% of water content, before a gradual drop in the overall mass gain. This instability, due to the high temperature of aging, corresponds to a loss of weight related to an irreversible chemical degradation. The chemical decomposition occurs mainly in the form of decohesion between the fibres and the polymer, caused by leaching along the fibre / matrix interphase, as well as by hydrolysis, *i.e.* breaking of the lateral groups of polymer chains followed by chain splitting [124]. This phenomenon has been observed by Kootsookos et al. [8]. Considering that the crosslinking of vinylester resins at room temperature is usually not complete without post-curing, the ester groups contained in the vinylester resin undergo hydrolysis, thus forming carboxylic acids and alcohols. The hydrolysis reaction promotes the extraction of the low molecular weight vinylester species, unreacted styrene and glycols from the composite into the water. Kootsookos et al. demonstrated this reaction by analysing seawater before, during and after immersion of the glass fibre / polyester composites. Results of infrared spectroscopy show the presence of organic compounds that are not crosslinked. These are mainly chemical entities with hydroxyl end groups [8]. In the case where the composites have undergone post-curing, the loss of mass is less pronounced compared to that of the non-post-crosslinked composites. This leaching-related loss of mass is systematic for polyester resin composites reinforced with glass or carbon fibres. This phenomenon has also been observed by several other authors [307,313–315].

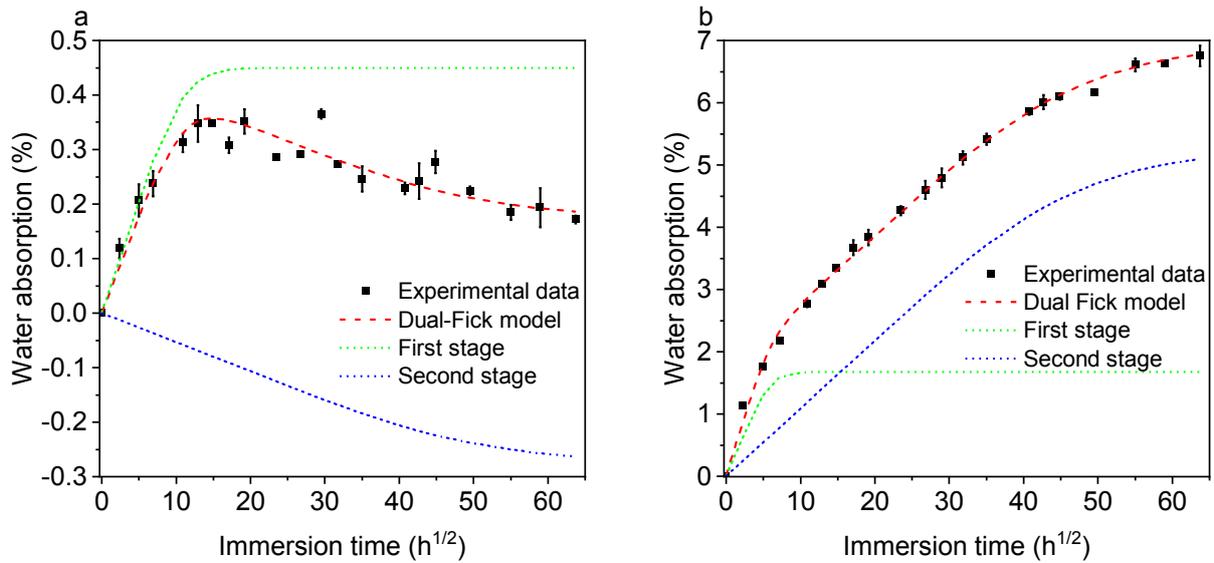


Figure 2-4: Evolution of water absorption as function of the square root of the immersion time of (a) CF / VE and (b) CF / Elium composite specimens

Mass gain curves of CF / Elium composite material during aging are shown in Figure 2-4.b. The evolution of the water content is not linear and a near-saturation plateau corresponding to 6.8% is reached after about 3400 hours of immersion. The amount of water absorbed is very important compared to CF / VE composites. This can be related to the already shown larger hydrophilicity of Elium resin, which when immersed at 70 °C, moisture uptake increases drastically without reaching saturation. This water ingress catalyses the hydrolysis of unreacted methyl methacrylate monomer. With respect to the composites, this chemical degradation causes a debonding of the fibres promoting the diffusion of water by capillary action along the fibre/matrix interface. It is also necessary to mention that significant changes in colour and transparency have been observed on Elium resin and CF / Elium composite test specimens. SEM images presented in Figure 2-5 show microstructural defects of unaged CF / Elium composites at the interply area compared to CF/VE composite.

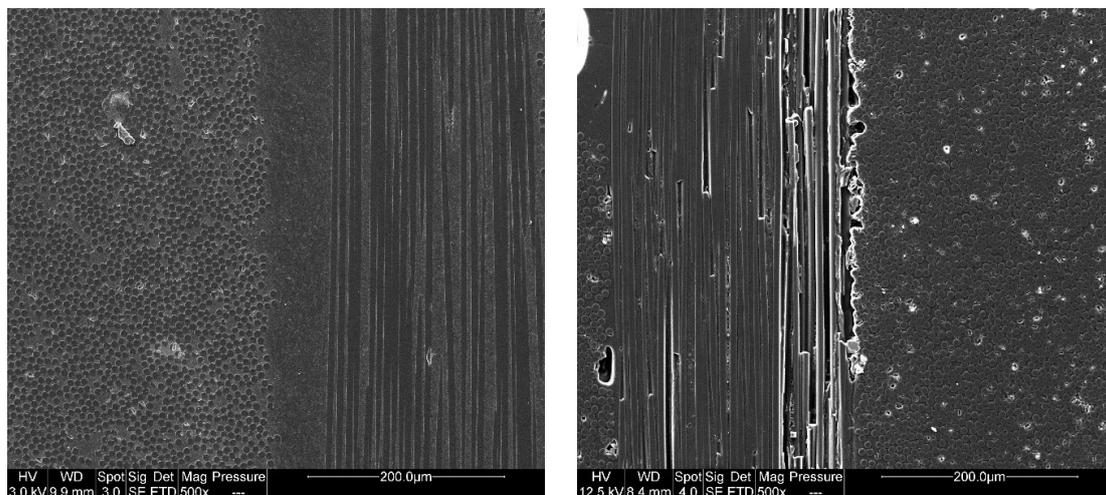


Figure 2-5: SEM pictures of the microstructure of CF / VE (left) and CF / Elium composite (right) before aging

### I. 3. 2. Reversible and irreversible changes induced by hydrothermal aging

In order to examine the reversibility of aging mechanisms, drying was performed in air circulating oven at 40 °C and weight loss curves are presented in Figure 2-6 for both CF / VE and CF / Elium tensile composite samples as well as neat resins samples.

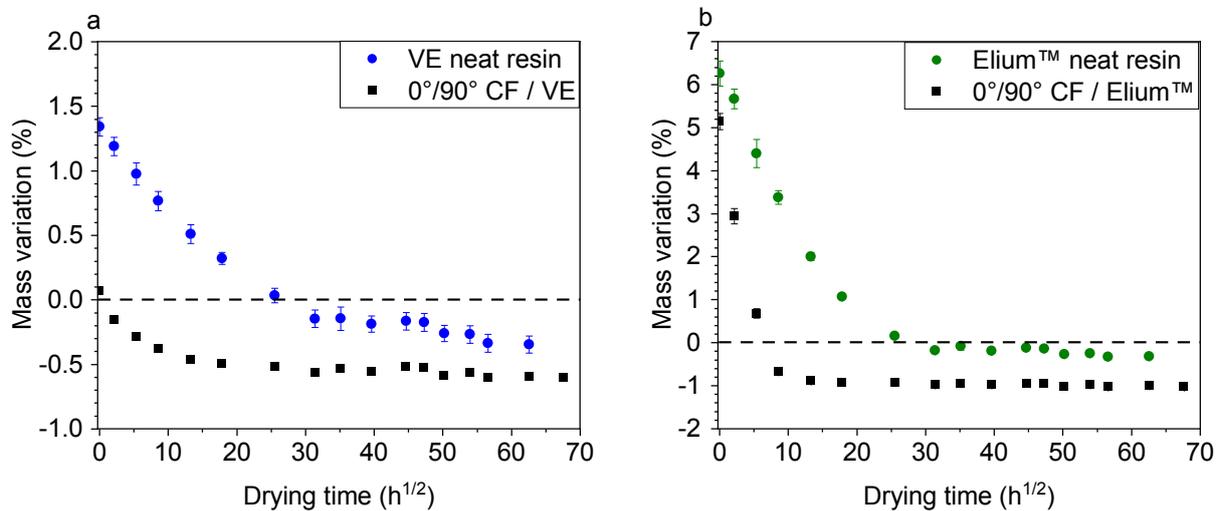


Figure 2-6 : Evolution of water content during drying test at 40 °C of Elium (a) and vinylester (b) neat resin and composite samples

Both composites reached a stabilisation after 96 hours of desiccation. For neat resins samples, mass variation is slower, and an equilibrium plateau is reached after about 900 hours, then no more mass loss is observed. At this stage the Elium resin samples have lost 0.31 % of their dry initial weight (before aging), and this constitutes around 5 % of the total water content at saturation stage. In return, VE resin samples have lost more than 0.34 % from their dry initial weight, but this represents around 30% of the total water content when the equilibrium plateau is established during aging test. This leads to suggest that, for VE resin, irreversible degradation took place during aging. This degradation can be attributed to the hydrolysis of vinylester matrix by water molecules, and also to leaching of non-cross-linked vinylester monomers as detailed in I. 3. 3. 2. Furthermore, composites reached a dried mass 1% and 0.6 % lower than initial state before immersion for CF / Elium and CF / VE composites, respectively. This residual weight loss of composite samples after desiccation could be explained by hydrolysis of the thermoplastic and thermosetting matrices when subjected to harsh aging conditions. This causes fibre/matrix interface weakening. In addition, leaching phenomenon could also lead to an increase in the void volume content and so a drop in mechanical properties. Several authors have reported the drop in mechanical properties (tensile strength, modulus, shear strength and modulus) because of accelerated aging tests. Silva et al reported a decrease of tensile strength when carbon fibre/epoxy and carbon fibre/vinylester rods were immersed in seawater [316]. In the same context, Arhant et al. [317] found that longitudinal strength and modulus of UD carbon fibre reinforced thermoplastic composites were not significantly affected by aging in sea water at 40 °C. For tensile tests in transverse direction and

shear tests, a considerable decrease in mechanical properties is observed, especially when water content exceeded 1%. Thus, the noticeable drop in off-axis mechanical properties and interlaminar shear strength is directly related to irreversible degradation occurring during aging.

### I. 3. 3. Modelling of the diffusion

All organic resins absorb water to some extent, while glass and carbon fibres are considered inert. Several works studied the effects of long-term water absorption. Fick did the quantitative exploitation of the diffusion by adopting the mathematical equation of heat transfer developed by Fourier. According to Pritchard [67], a moisture absorption is of Fickian type if the absorption and desorption curves (gain and loss of weight) plotted as a function of square root of time are linear up to 60% of the maximum water content  $M_m$ . In this case, water absorption with constant diffusivity can be modelled by applying the second Fick diffusion law as a function of diffusion coefficient  $\mathbf{D}$  expressed in  $m^2 \cdot s^{-1}$  and the moisture concentration  $\mathbf{c}$ .

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \text{div}(\mathbf{D} \overrightarrow{\text{grad}} \mathbf{c}) \quad \text{Equation 2-7}$$

In the case of a homogeneous material of infinite dimensions ( $e \ll L$  and  $e \ll l$ ), the one-dimensional Fick's second law can be written as:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Equation 2-8}$$

Taking into account the initial and boundary conditions of the concentration and integrating the solution of Equation 2-8 over the thickness of the material, the following equation is obtained:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D t (2n+1)^2}{e^2}\right) \quad \text{Equation 2-9}$$

Where  $M_t$  is the water content at time  $t$  expressed by Equation 2-5,  $M_\infty$  is the water content at equilibrium and  $e$  is the thickness. In order to identify unknown parameters of Equation 2-9, an optimisation approach relying on the construction of an objective function  $q$  is given by:

$$q = \sum_i [M_t(t_i) - M_i]^2 \quad \text{Equation 2-10}$$

With  $M_t(t_i)$  is the water content calculated from Equation 2-9 at time  $t_i$  and  $M_i$  is the experimental water content extracted from the gravimetric curve. Minimizing the function  $q$  allows the identification of different unknowns by adjusting the diffusion curve according to Fick's law to the experimental data. The optimization algorithm is done with Matlab<sup>®</sup> software using a metaheuristic routine called PSO (Particle Swarm Optimization).

### I. 3. 3. 1 Case of resins

Samples of vinylester resin are immersed in deionised water at 70 °C and results are presented in Figure 2-3.a. In this study, only the equilibrium plateau is considered, which corresponds to a saturation level  $M_m=1.15\%$ . The diffusion coefficient  $D = 1.05 \text{ E-11 m}^2\text{s}^{-1}$  is determined by numerical optimization as presented previously. The diffusion behaviour of vinylester resin is well adjusted to the Fick's law solution given by Equation 2-9. Furthermore, for neat Elium resin coupons, the numerical fitting method of the Fick's law solution in the 1D case cannot be applied since no equilibrium plateau is reached and so no maximum moisture content value is available. Regarding this absence of a saturation plateau for Elium resin samples while composite ones have clearly reached equilibrium, we suggest that resin samples have a saturation level that was not reached yet during test duration. A non-Fickian model is thus set up to model the water uptake of aged Elium resin samples. This model is based on the assumption that two diffusion processes take place simultaneously, but with different speed rates and maximum capacities for absorbing water. The parallel dual Fick (PDF) model is generally based on the assumption that the physical mechanism linked to the diffusion of water molecules in free volumes and the chemical mechanism where water molecules bind strongly to certain hydrophilic functional groups such as resin hydroxyls, occur simultaneously [40]. This two-stage moisture transport model has been used to interpret wet aging tests when the water uptake curves deviate from Fick's law solution [193,209,318]. In this case, two Fick's processes are assumed to occur in parallel with two different diffusion coefficients  $D_1$ ,  $D_2$  and water concentration levels  $c_1$ ,  $c_2$  so that the modified Fick's second law is now:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \quad \text{Equation 2-11}$$

The analytic solution for this dual Fick equation is the sum of two solutions of Equation 2-9 with independent parameters. After solving, applying boundary conditions and integrating over thickness, the solution can be then written as:

$$M_t = M_{m,1} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D_1 t (2n+1)^2}{e^2}\right) \right\} + M_{m,2} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D_2 t (2n+1)^2}{e^2}\right) \right\} \quad \text{Equation 2-12}$$

where  $M_{m,1}$  and  $M_{m,2}$  are two saturation levels corresponding to each individual diffusion process. The sum of these contents gives the total water content at saturation  $M_\infty$ . Using this parallel dual Fickian (PDF) model, anomalous water uptake is usually decomposed into a “fast” and “slow” processes. According to the literature, the use of this PDF model can be justified in different ways : First, the two processes correspond to a diffusion occurring in parallel in two distinct phases of the material [319]. It may be also due to a relaxation process (“bound” water diffusion) occurring in parallel with the normal

Fickian diffusion ("free" water diffusion) [209,320,321]. Bao and Yee justified their use of the PDF model by the water tendency to fill the voids and cracks momentarily after water immersion, more specifically those at the surface, resulting in a fast initial uptake and then slower diffusion through the polymer matrix [194]. Figure 2-3.b shows the experimental data of hydrothermal aging of Elium resin specimens compared to the adjusted PDF model data, with a representation of each part of the diffusion to figure out the diffusion rate difference. In the beginning of the curve, the behaviour is mostly Fickian and the water absorption is in the "free" state. However, as more water gain access to the material, the diffusion rate is slowed. This can be explained by two phenomena: As mass is gained, more water molecules are bonded to the polymer chains. This reduces the amount of molecules, which can be absorbed in classic diffusion by limiting the space in the nanopores. Secondly, the relaxation rate becomes larger than the diffusion rate and governs the rest of the absorption process [210,322]. The results of diffusion parameters identification for both resins are presented in Table 2-3.

*Table 2-3 Identification of water diffusion parameters into vinylester and Elium neat resins via data fitting*

Vinylester neat resin		Elium 188-O neat resin			
D	$M_{\infty}$	$D_1$	$M_{m,1}$	$D_2$	$M_{m,2}$
[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[%]	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[%]	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[%]
1.05 E-11	1.15	2.30 E-11	1.49	1.38 E-14	16.04

For vinylester resin, water uptake parameters are optimised since no degradation took place. For Elium resin, a considerable difference between the diffusion rates, suggesting that relaxation in the acrylic resin is a slow mechanism. If we consider the comparison of VE resin behaviour to the first stage of Elium resin diffusion behaviour, a good similarity is obtained.

### I. 3. 3. 2 Case of composites

Several specimens of different aspect ratios are immersed in deionised water at 70 °C. As shown in Figure 2-4 in section I. 3. 1. 2, the behaviour of these composites is non-Fickian. After reaching pseudo-equilibrium, the water content of CF / VE samples decreases gradually as if there is leaching of the material. This phenomenon was also observed by Larbi et al [313], Sobrinho et al [131], Lee et al. [92] in vinylester or other resin systems. According to Abeyshinghe et al. [323], the mechanism of weight loss can be attributed to the diffusion of residual water-soluble and volatile compounds in case of incomplete polymerization, breakdown of ester groups mainly for polyester resins hydrolysis induced by cracks and leaching. Some polyester and vinylester resins exhibit weight loss after reaching a maximum water uptake, especially when immersed at high temperature. Leaching is generally a non-reversible thermally activated degradation mechanism, during which a loss in the chemical integrity occurs under the effect of solvent. In fact, when macromolecular chain breaks between crosslinking points, there is creation of fragments of molecular chains, which became free in the network and could

diffuse towards the outside environment. The weight loss of samples during aging makes the identification of diffusion parameters more complicated. Lee et al. [92] have described the fact that the correct diffusion coefficient  $D$  cannot be obtained for a polymer which has a significant loss of weight due to leaching mechanism because this value is strongly dependent to  $M_m$ . In order to assess diffusion parameters, the same PDF model presented above is applied to the experimental water content data of CF / VE aged composites. The comparison of experimental and fitted data are presented in Figure 2-4.a. The weight gain can be divided into two distinct behaviours. The first is Fickian absorption behaviour with a maximum water content determined via the numerical model. It's noteworthy that the rule of mixture is perfectly applicable, taking into account the  $38.7\% \pm 0.24$  of matrix volume fraction in CF / VE composites. The weight gain at saturation of the Fickian diffusion part is a little bit higher than the experimental data, suggesting the presence of parallel weight loss behaviour. The second curve corresponds to a mass loss linked with all previously listed phenomena and takes place in parallel with the water absorption phase. The use of PDF model to fit experimental data in this case is justified by the fact that the leaching promotes the extraction of compounds as water-soluble organic non-bound substances. Boinard et al. [324] described the leach as 'free' non-crosslinked monomer residues. Bagis and Rueggeberg found that non post-cured resins leach considerably more unreacted monomer than post-cured resins[63]. This explains the noticeable weight loss found here, as no post-cure was performed on CF/VE samples. Furthermore, the diffusion process in carbon-fibre-reinforced Elium 188-O composite samples also exhibits an anomaly over Fickian behaviour. The difference between the behaviour of neat Elium 188-O resin and CF / Elium samples is that the diffusion process is gradual until reaching the beginning of an equilibrium plateau after about 3600 hours of immersion. The PDF model is used to fit experimental curves and results are presented in Figure 2-4.b. By analysing the beginning of the curve, it is noted that the first stage diffusion process shows a rapid increase in the water content until around 100 hours, representing the time at which the relaxation mechanisms took the lead on the Fickian water diffusion. The relatively important values of water content at saturation of the composite, compared to what they should be taking into account the rule of mixtures, the matrix volume content (33.8%) and the estimated water content at saturation of neat Elium resin (16.04 %) suggest that water diffuses not only in bulk resin, but also in free volume and by capillarity in the fibre/matrix interstices as presented by SEM micrographs in §I. 3. 4. In addition, the maximum water content of the first stage of the composite is different from expected value taking into account maximum water content of first stage of neat Elium resin (1.49 %) and the matrix volume content of studied composite plates. This can be explained by already presented non-Fickian behaviour of neat Elium resin, and, when immersed, composites absorb water by classical Fickian diffusion in bulk resin and by surface defects. After the first stage, total water content continues then to increase gradually and slowly compared to the first part ( $D_1 > D_2$ ) until reaching an equilibrium state. Identified parameters for CF / VE and CF / Elium composites are presented in Table 2-4. Comparing the first part of PDF identified parameters ( $D_1$  and  $M_{m,1}$ ) of each composite, diffusion coefficient of the first stage is three times higher

in CF / Elium than in CF / VE composites. In addition, first saturation content is significantly higher for acrylic composites.

*Table 2-4 : Identification of water diffusion parameters into CF / VE and CF / Elium composites via data fitting*

Diffusion parameters	CF / VE	CF / Elium
	180×180×2.5	180×180×2.5
$D_1$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	2.91 E-12	9.62 E-12
$M_{m,1}$ [%]	0.45	1.68
$D_2$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	1.35 E-13	1.52 E-13
$M_{m,2}$ [%]	-0.27	5.24

### **I. 3. 4. Scanning electron microscope SEM**

SEM observations were conducted on samples before aging and after 5000h of water immersion. For CF / VE composites (Figure 2-7.a and Figure 2-7.b), water enters from outer lamina defects and starts to propagate progressively at the fibre/matrix interface causing delamination and hydrolysis of the side groups and leaching of unreacted monomer species. In addition, water absorption into the matrix and thus swelling generates high stress levels at the fibre / matrix interface, which can be spotted by the debonding at the interface. The same phenomena were reported by Hodzic et al. [325]. In images a and c, unaged specimens of CF / VE and CF / Elium™ are presented, respectively. Unlike vinylester composites, which presents good wetting of the fibres at unaged state, Elium composites presents poor fibre/matrix interface quality marked by the presence of voids. Those structural defects seem to be caused by the poor compatibility between the fibre and matrix, as the fabric have a compatibility with epoxy and epoxy modified thermoset resin and not with acrylic based resins. According to a recent study of Hendlmeier et al. [167], the epoxy sizing is soluble in MMA monomer and could be removed from fibre surface before complete polymerisation. The voids at fibre/matrix walls can also partly explain the important amounts of water absorbed by CF / Elium™ composites when immersed in deionised water at relatively high temperature (70 °C). However, the results should be considered with great caution due to the influence of the specimen preparation method (composite cutting, grinding and polishing) and test conditions (low vacuum and high electron beam intensity) on interface quality [326]. The images and observations at unaged state are in fact useful to inspect the defect and damage progress in both materials when submitted to hydrothermal aging. In image d, one can remark the effect of water ingress on the microstructure. For aged CF / Elium composites, a closer view of voids showed matrix damage and formation of pot holes as seen by Sharma et al. in epoxy matrix [327]. A considerable growth of voids and defects may explain the large duration before reaching saturation at high water contents. So, the quality of the fibre / matrix cohesion at the interface is very important if moisture diffuse along this

interface.

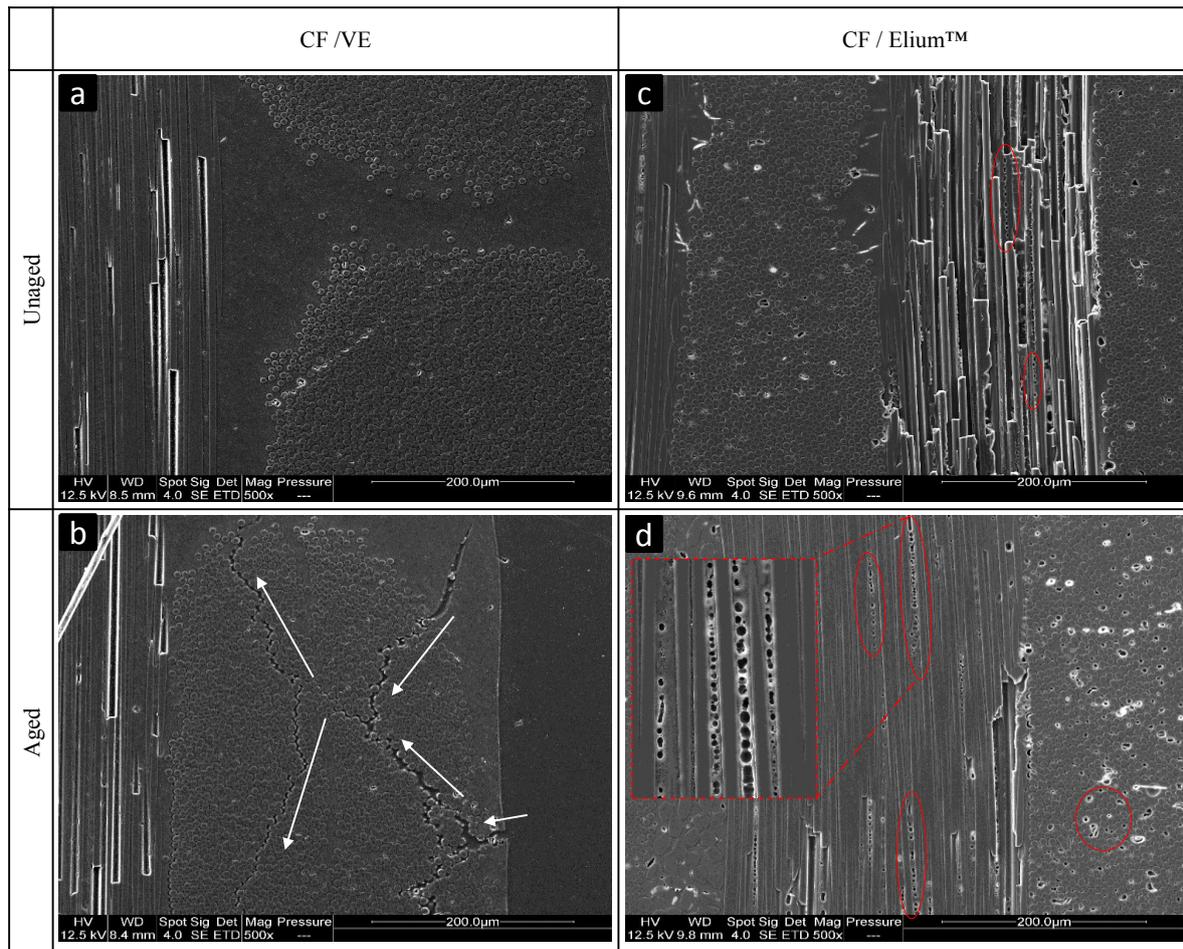


Figure 2-7 : SEM graphs of the cross section surface of both materials for unaged (a and c) and aged (b and d) specimens

### I. 3. 5. Influence of water absorption on mechanical properties

#### I. 3. 5. 1 Tensile tests

Young modulus, shear modulus and tensile strength were determined by uniaxial tensile test on both materials. The tensile tests are performed in longitudinal ( $0^\circ/90^\circ$ ) and off-axis ( $+45^\circ/-45^\circ$ ) direction until breaking. Modulus was evaluated in the strain interval of 0.05 – 0.25% using linear regression. For each set of samples, a minimum of 4 specimens are tested. Figure 2-8 shows the stress-strain curves under uniaxial tensile test of  $0^\circ/90^\circ$  CF / Elium and CF / VE materials at the reference and final aged states (see Figure 2-1). In each curve, the transverse  $\epsilon_{xx}$  and longitudinal  $\epsilon_{yy}$  strains are presented. The balanced biaxial fabric used for the samples preparation explains the high transverse modulus compared to longitudinal one, and so the low poisson's ratio for each material in both aged and unaged states. In all cases, the tensile curves are linear and confirm the elastic brittle behaviour of studied composites.

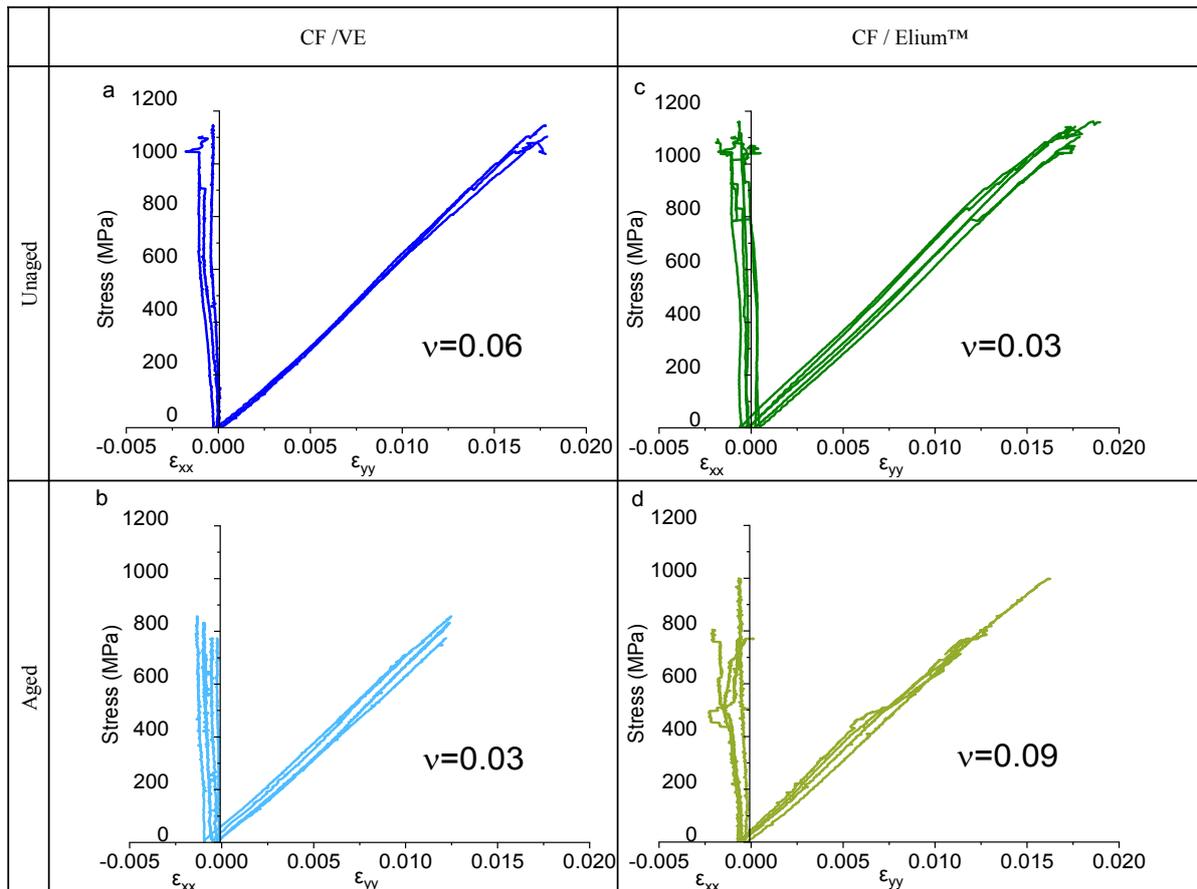


Figure 2-8 : Tensile stress-strain curves of  $0^{\circ}/90^{\circ}$  specimens : (a) unaged CF / VE specimens, (b) aged CF / VE specimens, (c) unaged CF / Elium specimens and (d) aged CF / Elium specimens

The mean values of tensile modulus and ultimate shear strength in the unaged and aged situation for both composite materials are presented in Figure 2-9. A small decrease of around 6% in the tensile modulus of CF / Elium specimens between unaged and aged states, while a nearly similar modulus is found for CF / VE material. For the ultimate tensile stress, a similar degradation level of about 10% is found for both materials at different states. This good resistance after around 6 months of immersion in deionised water at  $70^{\circ}\text{C}$  is related to the good stability of carbon fibres in such conditions and the fact that the tensile load applied on the specimens on the longitudinal directions involves principally the fibres.

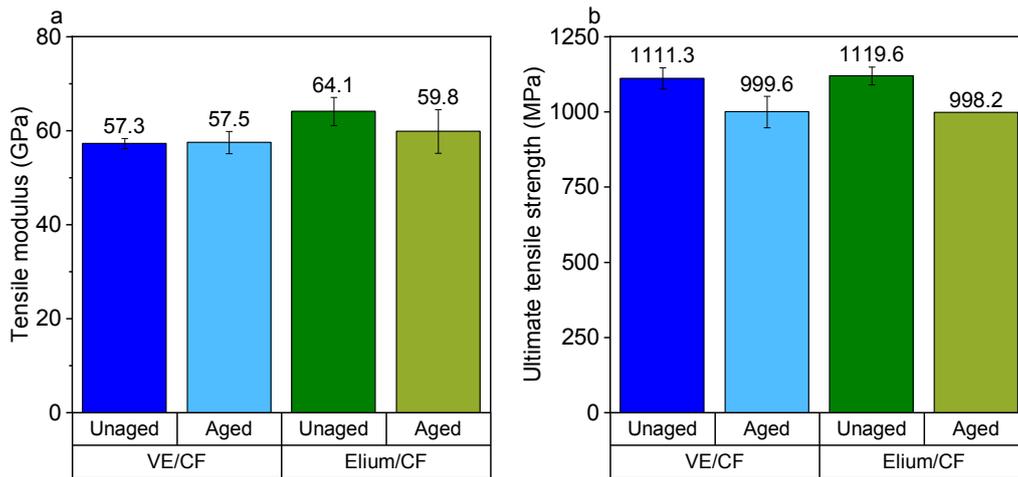


Figure 2-9 : Tensile modulus (a) and ultimate tensile strength (b) properties obtained by longitudinal tensile test for both aged and unaged CF / Elium and CF / Elium CF / VE samples

To evaluate the shear modulus, and to assess the degradation levels of the composite materials after aging, off-axis tensile tests were performed. They consist on monotonic tensile tests on samples whose fibre direction is  $+45^\circ/-45^\circ$ . The stress-strain curves related to this off-axis test are presented in Figure 2-10.

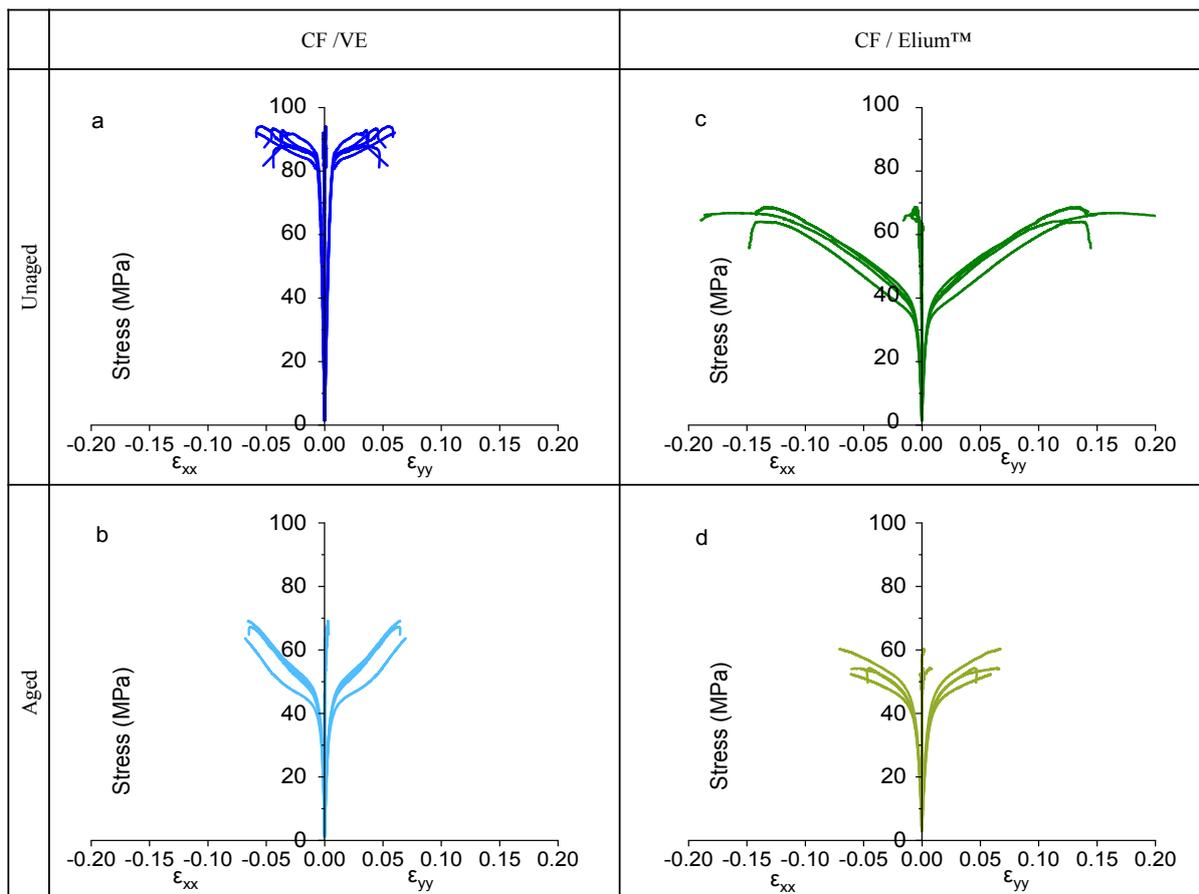


Figure 2-10 : Tensile stress-strain curves of  $+45^\circ/-45^\circ$  (a) unaged CF / VE specimens, (b) aged CF / VE specimens, (c) unaged CF / Elium specimens and (d) aged CF / Elium specimens

Transverse  $\epsilon_{xx}$  and longitudinal  $\epsilon_{yy}$  strains are monitored for both materials in both unaged and aged states. For CF / Elium composites under off-axis tensile test in aged state, the ultimate stress level at breaking is reduced by around 17% (Figure 2-11.b). In this type of tests, the matrix behaviour is more important since the load is not in the fibre directions. The maximum strain at breaking is also largely altered by aging, which proves the decrease in the ductility of the material. One also can remark that the maximum elastic stresses and strains have not changed during aging and it is only the plastic part, which is significantly reduced. For CF / VE composite, the ultimate stress level is also reduced by around 27% (Figure 2-11.b). With respect to CF / VE composite, a significant loss in ultimate stress is observed while aging the samples, but the strain level at maximum stress is not impacted. Unlike results of CF / Elium composites, the maximum elastic stress level is much lower after aging, while elastic strain is not impacted. The shear modulus  $G$  is calculated from both previous test results for each material using the following equation [31]:

$$\frac{1}{G} = \frac{4}{E_{45}} - \frac{1}{E_L} - \frac{1}{E_T} + 2\frac{\nu_{LT}}{E_L} \quad \text{Equation 2-13}$$

$E_L$ ,  $E_T$  and  $\nu_{LT}$  are tensile moduli and Poisson's ratio obtained from tensile tests in longitudinal and transverse directions,  $E_{45}$  is the apparent modulus measured from off-axis test. In this case,  $E_L = E_T$  because the biaxial fabric used is balanced. Figure 2-11.a shows the variation of the longitudinal shear modulus before and after aging. For dry specimens, the shear modulus of CF / Elium samples is around the half of the shear modulus of CF / VE. The water absorption induces a drop in the shear modulus values after saturation, and this change is more significant for CF / VE samples (47 % compared to just 8% for CF / Elium composites). This leads to suggest that, for VE resin, irreversible degradations took place during aging, and they are behind the drop in shear modulus and ultimate shear strength for aged CF / VE material.

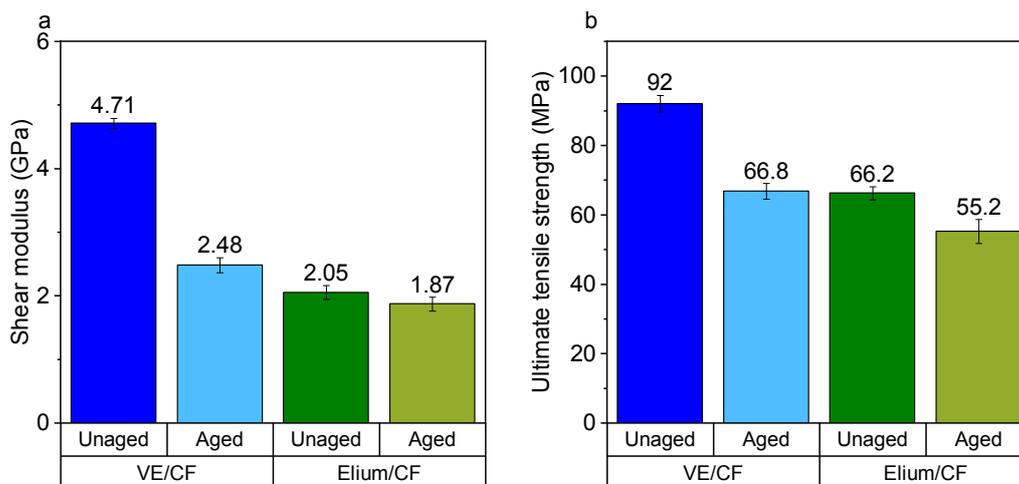


Figure 2-11 : Shear modulus (a) and ultimate tensile strength (b) properties obtained by off-axis tensile test for both aged and unaged CF / VE and CF / Elium specimens

### **I. 3. 5. 2 Interlaminar shear strength ILSS**

Interlaminar shear strength (ILSS) is predominately governed by interfacial bonding between reinforcing fibres and matrix at the interphase and interply regions [328]. The strength is determined by the first apparent discontinuity and drop in the load-displacement curve and apparent interlaminar shear strength. Recent standards have shown increased insistence on the accepted failure modes, with only interlaminar failure being accepted. Standard force vs displacement curves of ILSS test are reported in Figure 2-12.

When specimens of both materials were tested, just few interlaminar failures were observed, and the majority exhibited unacceptable failure modes like tension failure or plastic deformation. Tests on unaged CF / Elium™ 5 mm thick specimens show significant dispersion of the results that is mainly related to the void volume fraction, which is around 4.8 %, compared to 2.1 % for CF / VE 5 mm thick samples. For the latter, the average maximum force passes from 1838.5 N at the unaged state to 1139.9 N after aging, which represents 38% of loss. For CF / Elium™ samples, the standard force decrease is around 43%. Short beam strengths, calculated from Equation 2-6, are presented in Figure 2-13. As the calculation depends on the standard force values and samples dimensions, the same trend is observed. A quite significant loss in strength caused by water ingress into the thick material, which strengthen the hypothesis that fibre/matrix interface is largely dependent on the water content in the material. Those ILSS results should be taken with precautions to quantitatively compare composite interlaminar shear strength between studied composites. This prudence is raised by the relatively low results found in this study and the absence of comparable results of Elium 188-O composites. In the literature, few authors were interested to ILSS of Elium based composites compared to thermoset counterparts and a significant dispersion of their results is noted due to different test method and standards used (ASTM D2344, ISO 14130, NF EN 6585). Test apparatus, recommended specimen dimensions and test speed rate are different in each case.

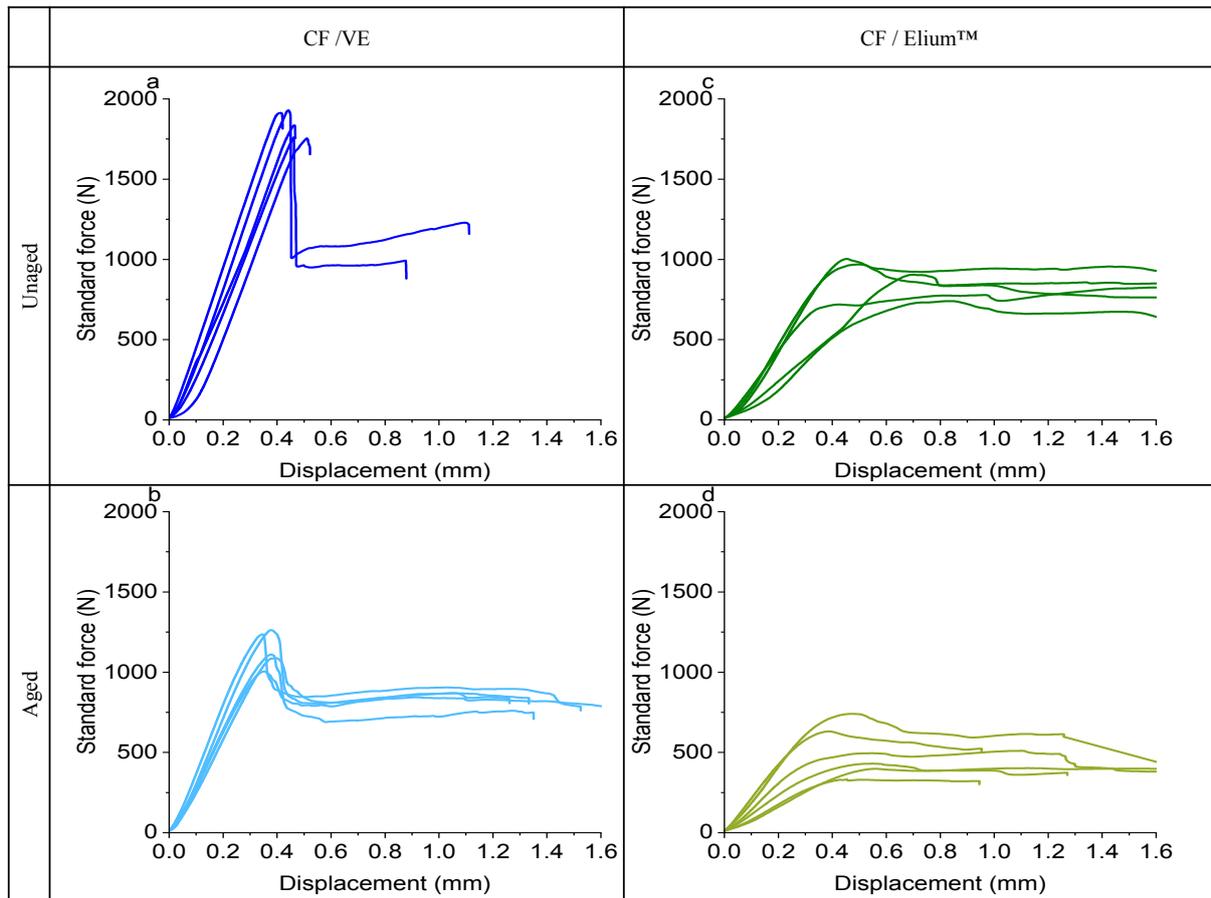


Figure 2-12 : ILSS force-deformation curves of (a) unaged CF / VE specimens, (b) aged CF / VE specimens, (c) unaged CF / Elium specimens and (d) aged CF / Elium specimens

This dispersion of results in the literature can also be related to the use of different fabric (UD, woven, multiaxial NCF, etc.) and fibre sizing types. Davies and Arhant noted that Elium 180 / triaxial carbon fibre 3.7 mm thick ILSS specimen failed in compression [174]. Nash et al. reported a relatively high ILSS value for quasi-UD glass fibre reinforced Elium 150 (around 57 MPa). After aging, a loss of nearly half the reference value is found [173].

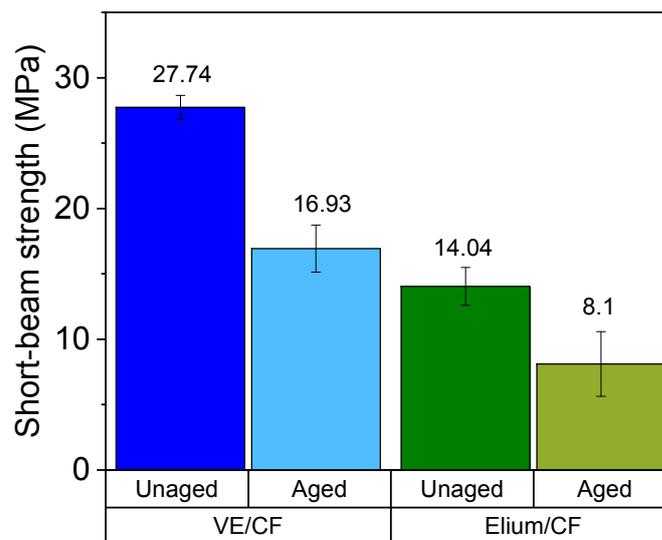


Figure 2-13 : Short beam strength properties obtained by ILSS test for both aged and unaged CF / Elium and CF / VE specimens

#### I. 4. Conclusions

The aim of this study was to study the behaviour of a carbon fibre reinforced Elium™ acrylic thermoplastic composite compared to a carbon fibre reinforced vinylester composite during hydrothermal aging at 70 °C. In the one hand, for the vinylester neat resin, the observed diffusion behaviour is Fickian and diffusion parameters are determined. On the other hand, the Elium™ resin behaves differently when immersed in deionised water at 70 °C. The water content increases gradually without reaching saturation. This phenomenon could be related to the hydrolysis of the side groups of the resin and thus relaxation caused by high aging temperature leading to the increase of free volume in the bulk resin. Applying a numerical fitting, a dual Fickian model is suggested regarding the relaxation and/or chemical degradation. In the case of CF / VE composites, the behaviour appears to be Fickian until the onset of degradation caused by leaching, resulting in significant loss of weight. A numerical model is proposed to decompose this competitive behaviour into absorption behaviour and another related to desorption. CF / Elium™ composites also exhibit pseudo-Fickian behaviour, where the absorption mechanism is retarded by the relaxation of the polymer. The equilibrium reached at the end of aging makes it possible to model the phenomenon while considering polymer relaxation. The use of the same Parallel Dual Fickian model to VE and acrylic reinforced composites is justified by the need to compare diffusion kinetics of both materials. Comparison of the first stage of applied model leads to conclude on the similarity of the water uptake mechanisms. The onset of deviation from Fick's law is related to thermally activated degradations. Mechanical properties show good agreement and similarities between both materials. For longitudinal tensile properties, not significant changes are reported, due to the main action of carbon fibre. However, off-axis tensile properties as well as interlaminar shear

strength results present more dependency to the aged matrix behaviour, resulting in important loss of properties, more specifically for CF/VE compared to CF/Elium composite. Then, the changes in the microstructure are evaluated by SEM, where clear fibre/matrix debonding was observed. Finally, the reversibility of aging effects on both resins and composites shows that all samples undergo irreversible changes, more particularly for vinylester reinforced composites which are related to chemical degradation during immersion in high temperature water. A perspective of this work is to investigate the effect of other aging conditions and environments on the substitution material response in order to produce a benchmark for later industrial application. Finally, mechanical tests showed good agreement and similarities between both materials properties. For longitudinal tensile properties, not significant changes are reported, due to the main action of carbon fibre. However, off-axis tensile properties as well as interlaminar shear strength results present more dependency to the aged matrix behaviour, resulting in important loss of properties, more specifically for CF/VE compared to CF/Elium composite. A perspective of this work is to investigate the effect of other aging conditions and environments on the substitution material response in order to produce a benchmark for later industrial application.

### **Acknowledgment**

Authors would like to acknowledge the financial support from Occitanie region in France and REV inside, France as project partner. The authors would like to thank Pierre GERARD from ARKEMA for the supply of Elium™ resin.



## II. Article 2

### Effect of aging temperature on a thermoset-like novel thermoplastic composite

*Haithem Bel Haj Frej, Romain Léger, Didier Perrin, Patrick Lenny*

#### ***Abstract***

This work aims at evaluating the durability of a carbon fibre reinforced thermoplastic composite under different aging conditions. The absorption and desorption of deionised water in carbon fibre (CF) reinforced Elixir composite material were measured gravimetrically over two different temperatures. Water uptake experimental data were fitted to a Langmuir type diffusion model in order to identify and compare diffusion parameters and kinetics and to evaluate their dependence to aging conditions. It was found that the temperature increase had a significant effect only on saturation water uptake. Water desorption after aging was modelled accurately using Fick's law and slight differences were found between model parameters. The effect of hydrothermal aging conditions and their reversibility were then evaluated by static and vibratory mechanical analysis. Results showed a slight and quasi-reversible reduction of longitudinal properties compared to shear properties at moderate aging temperature. Contrariwise, higher aging temperature impact was found to be more significant and permanent on mechanical in plane and out-of-plane properties. Furthermore, static and modal results are confirmed by dynamic mechanical analysis, where behaviour of studied material is differently affected by aging temperature, with a considerable increase in dried materials transition temperature.

#### **Keywords**

Carbon fibre; Thermoplastic resin; Hydrothermal aging; Durability; Mechanical properties

#### ***II. 1. Introduction***

Since the late 1950s, composite materials have been widely in use in marine construction. Nowadays, sailing and motor boats for recreational and sports use are the products of a dynamic and competitive sector, with more than 3600 companies all over Europe, and more than 52k new boats produced in France in 2017 [220]. In addition to lightweight and corrosion resistance advantages, the use of fibre-reinforced materials makes it possible to produce parts of complex shapes. Therefore, every year, around 12000 thermoset-based boats reach their end-of-life in French ports, with nearly no eco-friendly valorisation solution known, except landfilling or incineration. In addition to environmental considerations, the increasingly demanding legislation and new European directives make it more than urgent to find a lasting solution for materials for marine use, more specifically for recreational boat construction. In the last few decades, thermoplastic polymers began to find application in marine

environment as a substitution to widely used thermoset matrix [71]. A newly developed low-viscosity liquid thermoplastic resin from ARKEMA is being developed for a range of technical use such as wind energy and marine transport industry. Fibre reinforced Elium composites can be processed by resin infusion method alike their thermoset counterparts. Therefore, a possible substitution of the widely used thermoset resin by the novel recyclable acrylic resin in marine application may be possible, as far as the substitute presents similar or better durability along service-life. In order to study the durability and predict the lifespan of materials, accelerated aging tests could be conducted under various environments depending on the exposure of the material, including hydrothermal aging, in which the degree of aging is determined via temperature, time, and water ingress. According to the literature, physical and chemical aging are the most common involved mechanisms [329,330]. Physical aging is reversible and takes place in materials exposed to high temperatures for prolonged duration with a possible alteration in thermal and mechanical properties, whilst chemical aging is irreversible and involves chain scission and permanent degradation [331].

This study focuses on composites for marine vessels, which operate in harsh wet environments with various and coupled loads and stresses. The knowledge of water diffusion kinetics and materials mechanical properties is essential in order to evaluate their durability. Diffusion of water in polymer matrix composites has been extensively studied in the literature [2,124,185]. Fick's second law of diffusion is the mostly used model for moisture uptake and diffusion parameters identification from gravimetric tests [302]. In case of anisotropic composites, water diffusion depends on several parameters such as reinforcement nature, morphology and geometry but also on aging environment and conditions. Depending on aging conditions, composites may exhibit a non-reversible damage generally due to physico-chemical degradation and its explicit numerical modelling becoming complex, thus the classic Fickian model is not adequate. Several authors proposed numerical models, generally derived from Fick [207,332] or Langmuir [189,333] theories. Other non-empirical modelling of water absorption kinetics induced by chemical reactions [214] and wicking mechanisms [217,218]. The evolution of mechanical properties is generally monitored when absorption and subsequent desorption studies are conducted in order to evaluate aging effects on studied materials [334,335]. Thermoset reinforced composites durability has been widely studied in the literature in terms of mechanisms and consequences of water absorption. In order to switch to thermoplastic polymers, durability has to be investigated. Just few works are already available on some grades of thermoplastic Elium. Davies et al. [13] studied aging mechanism of acrylic Elium 190 reinforced glass and carbon fibres. Even if a slight drop of mechanical properties was observed after one year of immersion in seawater at 60 °C, material properties were recovered after drying. Their fatigue behaviour is also at least as good as their glass fibre/epoxy counterparts [174]. Nash et al. studied the effect of environmental conditioning in water and diesel fuel on the interlaminar shear and dynamic mechanical properties of CF/Elium 150 composites compared to other thermoset matrix composites [173]. Results showed that acrylic and epoxy composites had similar

properties at dry condition, but the effect of water absorption was more significant on Elium reinforced composites [179]. In those results, only diffusion parameters of unreinforced matrix were given by Davies et al. [13], and no data of neither water absorption curves nor diffusion coefficients were published. A further study by Chilali et al. found comparable mechanical properties evolution of natural flax fibre reinforced Elium 150 and epoxy composites in dry and wet conditions [175].

In this work, accelerated aging test were performed on neat Elium 188-O resin and its carbon fibre reinforced Elium 188-O composite at two different aging temperatures. Diffusion coefficients and other model parameters were identified and their dependency to the aging conditions was evaluated. The effects of water absorption on quasi-static and dynamic mechanical properties are then discussed. Finally, thermo-mechanical properties of dry, wet and re-dried materials are compared.

## II. 2. Materials and manufacturing processes

### II. 2. 1. Materials

The materials under investigation in this study were carbon fibre reinforced acrylic laminates, comprising four plies of stitched biaxial carbon fabric Cbx600 24K T620 from Sicomin. Fibres in +45° and -45° directions and PES stitching account for 309, 309 and 9 g/m<sup>2</sup>, respectively for a total areal weight of 627 g/m<sup>2</sup>. The compatibility of the fabric is for general use like epoxy, polyester, vinylester, and phenolic resin and no special sizing for acrylic resin is used due to the limited availability of acrylic sized fabric.

Table 2-5 : Mechanical and thermomechanical properties of Elium 188-O neat resin at 25 °C with 3% of BPO peroxide initiator [154,306]

Properties	Elium 188-O
Viscosity (mPa.s)	100
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.2
Peak time (minutes)	55
Glass transition temperature T <sub>g</sub> (°C)	109*
Tensile Strength (MPa)	76
Tensile Modulus (GPa)	3.3
Tensile Deformation (%)	6
Flexural Strength (MPa)	130
Flexural Modulus (GPa)	3.25

\*Value of measured T<sub>g</sub> by DSC

The acrylic resin used is Elium 188-O supplied by ARKEMA. Its formulation given by the manufacturer shows that the resin is mainly composed by methyl-methacrylate monomer (70-90 %) with citral (≤ 5%) and other copolymers and additives. A perkadox CH-50X dibenzoyl peroxide initiator (AkzoNobel) is

used to initiate the radical polymerisation of the polymer, followed by an exothermic peak. Data from relevant datasheet and literature of physical and mechanical properties of neat Elium 188-O resin are reported in Table 2-5.

## II. 2. 2. *Manufacturing processes*

Casting method was used to produce neat resin samples. Elium resin and BPO initiator were manually mixed in a weight ratio of 2%, then the mixture was casted vertically between two rectangular thick glass plates covered with Teflon sheet to ensure demoulding. The 4 mm thickness resin plates hereby casted were left to polymerize for 24 hours at room temperature in the closed mould with no further post-curing or thermal treatment. To produce composite laminates, liquid composite moulding method corresponding of vacuum assisted resin infusion process is used. Laminates with stacking sequences of  $[0/90]_4$  and  $[+45/-45]_4$  were prepared. For each plate, four fabric plies were cut and weighted, then the infusion layout was prepared while insuring no leak. Once the resin flow achieved the end of the fabric stack, resin inlet and vacuum outlet were closed. The infused plates were left to polymerize at room temperature for 24 hours, and no post-curing of infused composite plates was performed as for neat resin plates. The average thickness of final angle-ply and cross-ply laminates is around 2.5 mm.

### II. 2. 2. 1 Preparation of test specimen

Specimens were cut from the prepared laminates and casted neat resin plates using a water-lubricated diamond-coated circular saw in accordance with specific test standards. All cut specimens were then conditioned in a convection oven at 40° C and less than 10% RH to ensure a free moisture state before testing. In order to assess the quality of produced composite plate, fibre, matrix and void volume fractions were calculated using density measurement performed on an AccuPyc 1330 gas pycnometer from Micromeritics using helium. To do so, rectangular samples were cut at random emplacements of the plate. Knowing the densities of different constituent phases, as well as the fabric areal weight, fibre and matrix volume fractions are calculated and thus void volume fraction is concluded using a weighing method inspired from ASTM D 3171 – 99 and as presented by Cadu et al. [336]. The calculated volume fractions results are given in Table 2-6.

*Table 2-6 : Constituent volume fractions of Elium 188-O / CF laminates*

Properties	Fibre volume fraction $v_f$	Matrix volume fraction $v_m$	Void volume fraction $v_v$	Fibre weight fraction
Measurement	61 (1.78)	35.1 (1.92)	3.8 (1.27)	71.2 (0.51)

Standard deviations are given between parentheses

## II. 3. Experimental methods

### II. 3. 1. Conditioning and accelerated hydrothermal aging

Dry neat resin and composite samples were immersed in deionised water at two distinct temperatures: 40 °C and 70 °C. The choice of deionised water is motivated by its availability in the laboratory and also for its known aggressiveness on polymer and composites in terms of diffusion rate and its consequence on material properties, compared to seawater composites [307,308]. Immersion temperatures were chosen to accelerate water diffusion kinetics while being far enough from glass transition temperature of both neat Elixir resin and its fibre reinforced composite. Many techniques are suitable for measuring penetrant uptake, including laser interferometry, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance imaging, among others [181,184,337–340]. The most common technique, due to its simplicity and versatility, is gravimetric sorption [341]. This latter involves exposing the specimen to water and monitoring the change in its mass with time. All surface water was removed from the sample prior to weighing and immersed coupon weight was monitored using a  $\pm 0.1$  mg accurate scale (Sartorius Secura 225D-1S) according to ASTM D 5229/D 5229M – 92 standard specifications. Average moisture content  $M_{t\_exp}$  (%) was taken as the ratio of the mass of absorbed water to the weight of oven-dry material and expressed as given by Equation 2-14:

$$M_{t\_exp}(\%) = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{Equation 2-14}$$

Where  $W_i$  is the specimen mass and  $W_0$  is the oven-dry specimen mass. Water sorption is regularly monitored during immersion in both temperatures, and then water content is reported in a graph as function of a square root of time. When equilibrium plateau is achieved, aged samples were removed from the bath, half of them was tested wet, and the other half was dried in an oven at 40 °C. Here also, the weight loss due to water desorption was monitored by gravimetric analysis until reaching an effective equilibrium state. Mechanical properties were determined in the dry state in order to assess reversibility of aging mechanism. A scheme of the proposed aging protocol is presented in Figure 2-14.

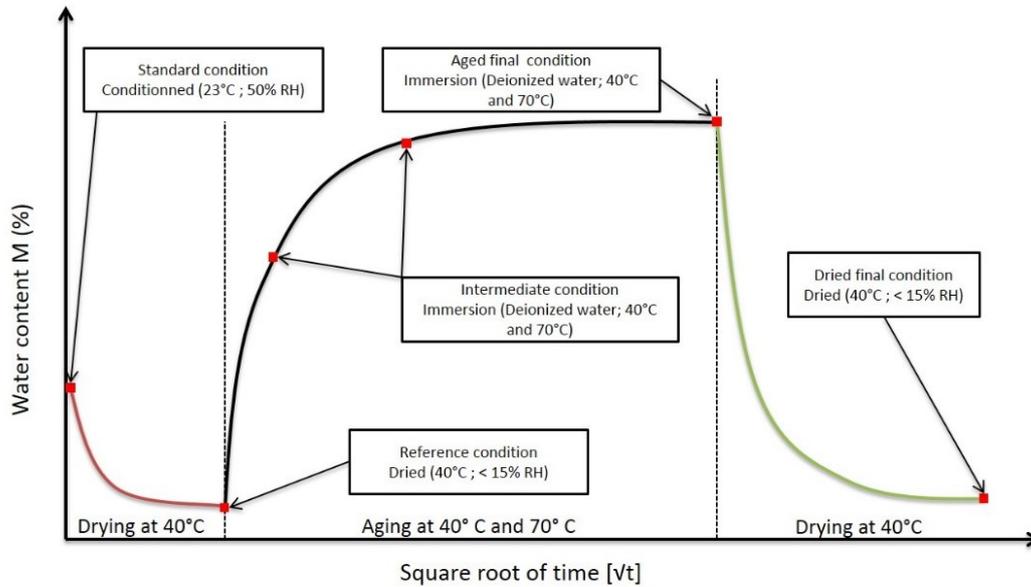


Figure 2-14: Aging methodology scheme

### II. 3. 2. Tensile testing

Transverse and off-axis tensile tests were conducted in accordance with the ISO 527-4 standard requirement on an MTS Criterion C45.105 tensile machine equipped with a 100 kN load cell. Sample dimensions were 250 mm length, 25 mm width and around 2.5 mm thickness. After surface sanding and cleaning, aluminium tabs ( $50 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$ ) were bonded to the tests specimens using cyanoacrylate-based Loctite Super Glue 3 adhesive. Test specimens were then painted and speckled in order to use digital image correlation to assess the evaluation of the in-plane strain tensor [309]. The optical extensometer used is a high resolution camera set in front of the specimen. Images from the camera and load from the tensile device are simultaneously recorded in a way that for each images there is a unique load value using LabVIEW software. All tensile tests were carried out at a constant crosshead speed of 1 mm/min at unaged, aged at both temperatures and dried final states until breaking according to the protocol presented by Figure 2-14. Young's modulus was calculated by the means of linear regression between 0.05 and 0.25 % strain interval on at least 5 samples in each case.

### II. 3. 3. Modal analysis:

It is a non-destructive test allowing the measurement of Eigen modes of a structure. Each mode is defined by a frequency, modal damping and a mode shape. These modes are directly related to the stiffness, density and boundary conditions of the structure. Using a modal analysis software, the dynamic properties can be estimated from the frequency response function (FRF) [342]. In practical, samples of  $250 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  are suspended by elastics in order to consider free-free boundary conditions. An impact hammer (Kistler 9722A2000) is used to apply impulsion impact on the specimen and generate a pulse. An accelerometer, placed at the opposite end of the test sample, records the impulse response. Thereby, signals acquisition enables to calculate FRF by means of Fast Fourier Transform (FFT). The

dynamic Young's modulus can be then computed using analytic model for simple geometry, or finite element numerical model for complex ones. In order to quantify the dynamic elastic modulus of the structure, the resonance frequency of the first tension-compression mode is measured by means of ModalVIEW software. Taking into account samples dimensions, the dynamic modulus is measured as follow:

$$E = 4 \times \rho \times L^2 \times f^2 \quad \text{Equation 2-15}$$

with  $\rho$  is the material density, L the length and f its resonance frequency. During aging, tensile samples were removed from the conditioning bath, wiped off of surface water, weighed and then modal analysis was conducted.

### **II. 3. 4. Dynamic mechanical analysis:**

Tests were performed on composite and neat resin specimens having dimensions of (80×10×2.5) mm<sup>3</sup>. The dual cantilever beam testing mode is used accordingly to ASTM D5418-15 on a METRAVIB DMA50 machine. The tested specimens were cut in the longitudinal and off-axis directions of the fibres. Tests to ensure the linearity of the response were conducted at different solicitation frequencies and dynamic displacements. A 5 Hz frequency, 10  $\mu$ m dynamic strain amplitude and temperature range from 50 to 160 °C at a heating rate of 3 °C/min were finally chosen. The complex dynamic modulus  $E^*$  and loss factor  $\eta$  can be written as:

$$E^* = E' + i E'' \quad \text{Equation 2-16}$$

and

$$\eta = \tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad \text{Equation 2-17}$$

in which  $E'$  is the storage modulus (real part) showing material elastic behavior, and  $E''$  is the loss modulus (imaginary part), which is related to viscoelastic behaviour. The loss factor  $\eta$  is also called damping factor. It is related to the amount of energy that the material can dissipate due to the viscous behaviour [342].

## **II. 4. Results and discussion**

### **II. 4. 1. Hydrothermal aging**

#### **II. 4. 1. 1 Water sorption**

Samples of both neat Elixir resin and carbon fibre reinforced composite were initially conditioned at 40 °C in a convection oven in order to quantify the already present moisture inside studied samples prior to hydrothermal aging test. Regular weighings of mass loss were performed until reaching an effective equilibrium state, in which the average mass loss between two successive measurements was less than

0.01 %. At this stage, Elium neat resin samples have lost around 0.25 % from their initial weight, whereas CF / Elium composites lost around 1% of their weight. All next measurements and results will be referred to this moisture-free state as samples at reference condition according to aging scheme presented in Figure 2-14.

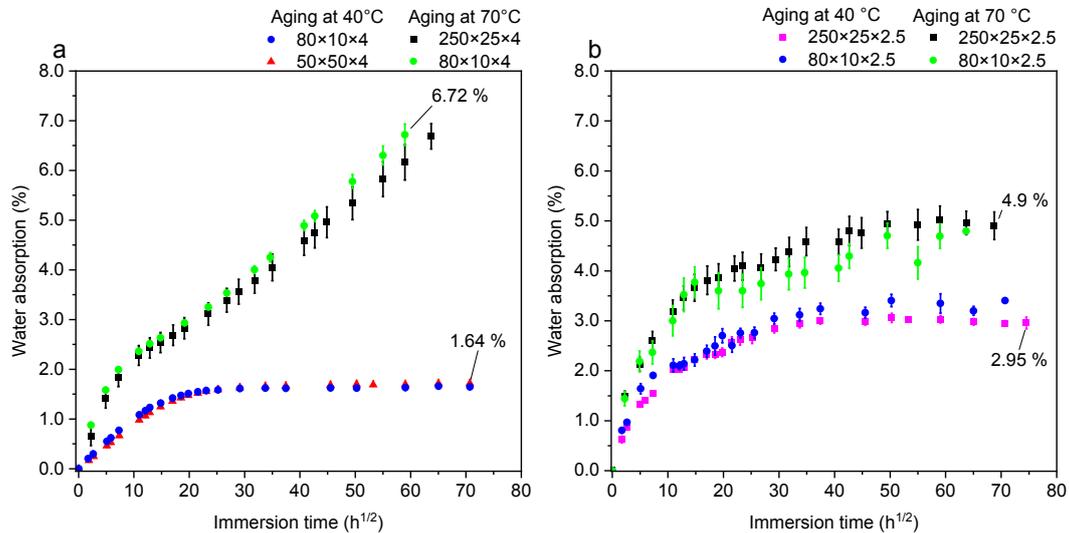


Figure 2-15: Elium neat resin water uptake curves measured as % of weight increase vs. time in square root of hours

Elium neat resin samples immersed in deionised water at 40 °C and 70 °C water uptake curves are shown in Figure 2-15.a. For samples immersed at 40 °C, water sorption profile is Fickian-like for samples with different geometries. Water content increases linearly before forming a concave region to the abscissa characterized by a slower diffusion rate until reaching a saturation plateau at around  $M_{t\_exp}=1.66$  %. At 70 °C, a two-step non-Fickian aging behaviour is observed: A first linear part up to 64 hours of immersion (8  $h^{1/2}$ ) is followed by significant decrease in diffusion rate observed by the change of the slope. No saturation plateau is reached after 150 days of immersion. In the literature, such a diffusive behaviour accounts for the case of rapid increase in the fluid content, followed by a decrease in the diffusive rate, while the weight gain never reaches equilibrium, as with two-phase diffusion [124].

Furnished information from the manufacturer about the composition of the supplied resin showed that it consists of around 50% to 85% of methyl methacrylate (MMA) monomer. In analogy with poly(methylmethacrylate) PMMA polymer aged at high temperatures, the mechanism of water sorption is accelerated and the PMMA chains undergo hydrolysis reactions at the level of the side groups without scission of its macromolecular chain. There is then a change in the polarity of side groups: more polar acid groups replace the initial groups and their formation causes an increase in polymer hydrophilicity [343]. A further possible explanation of the typical two-step diffusion for Elium neat resin at 70 °C may be related to its chemical formulation as it is a mixture of MMA monomer and other copolymers [170]. Furthermore, samples dimensions do not seem to have significant influence on initial water uptake. Compared to 70 °C aging plots, water uptake of neat resin at 40 °C is clearly slower and maximum

moisture content at equivalent immersion period is lower. This can be related to thermally induced water diffusion behaviour. In fact, from a chemical point of view, hydrolysis rate is known to be a thermally accelerated reaction that occurs at the level of polymer molecular bonding [214]. Moreover, it is clear that sample dimensions do not have influence on water uptake in both aging conditions.

With respect to the composite samples (only  $[0/90]_4$  lay-up configuration), water uptake vs. square root of immersion time plots are given in Figure 2-15.b. As is the case with neat resin specimens, aged composites samples show different responses when immersed at either 40 °C or 70 °C. For tensile and DMA samples (i.e. samples of  $250 \times 25 \times 2.5 \text{ mm}^3$  and  $80 \times 10 \times 2.5 \text{ mm}^3$  dimensions) aged at 70 °C, water uptake increases gradually but not linearly with a similar rate until around  $14 \text{ h}^{1/2}$  (9 days). A significant slowdown in diffusion rate is observed then, with gradually increasing moisture content until reaching an equilibrium plateau at around  $M_{t\_exp} = 4.9\%$  after 150 days of immersion. The absence of a clear linear part followed by a saturation plateau suggest that the sorption behaviour is non-Fickian. Regarding aging mechanisms at 40 °C, similarities are found but with a lower moisture content at saturation ( $\sim 3\%$ ) for rectangular samples. Moisture uptake linear part in the early immersion stage is rapidly followed by a gradually change in curve slope. At 40 °C, maximum moisture content is reached at lower immersion duration (60 days) compared to results of aging at 70 °C. It is also worth noting that composites samples with different panel sizes absorbed twice more water than neat resin. Regarding significant voids fraction already present in composite materials (Table 2-6), it is evident that moisture uptake is significantly altered by the presence and the volumetric distribution of voids, particularly at the level of fibre/matrix interface where it is known that the bonding state at that area have significant effect on water diffusion behaviour and mechanisms [96].

#### II. 4. 1. 2 Water desorption

Moisture content curves of neat resin and composite samples dried at 40 °C after hydrothermal aging at 70 °C and 40 °C are presented in Figure 2-16. Neat resin samples aged at 70 °C do not reach saturation plateau as it showed in Figure 2-15. However, when subjected to drying, the moisture content decreases constantly until reaching an equilibrium around zero water content, suggesting that all absorbed water have been desorbed (Figure 2-16.a). Excess in desorbed moisture content in neat resin samples was around 0.1 % for samples aged at 40 °C and 0.2% for samples aged at 70 °C, which represents respectively 6% and 3% of initial moisture content at the end of aging stage. In addition, samples dried after being aged at 70 °C have a similar length to width ratio and present a similar behaviour.

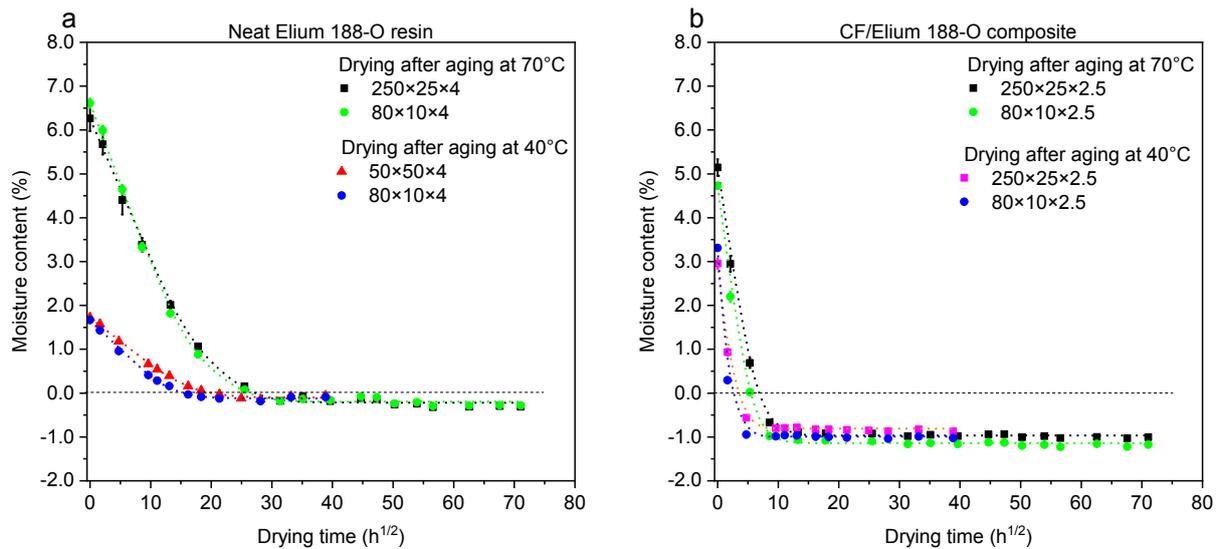


Figure 2-16: Moisture content vs. drying time of (a) neat resin and (b) CF reinforced composite dried at 40 °C after aging. Dashed curves represent Fickian desorption model results

Composite samples with  $[0/90]_4$  configuration drying results follow a Fickian-like behaviour for any geometry and aging temperature as presented in Figure 2-16.b. Almost identical mass loss of around 1% of initial moisture content after aging is found despite the difference found at maximum moisture content at the end of aging at both different temperatures. These observations lead to consider that an irreversible damage occurred during aging of composites independently from aging temperature. A recent published work by Hendlmeier et al. suggests that epoxy sizing on carbon fibre fabric is soluble on methyl methacrylate monomer, and it was removed from fibres surface during processing and before complete polymerisation of MMA based polymer [167]. A leaching of unreacted and solubilised species may be the cause of this excess in weight loss level no matter what the aging temperature is.

## II. 4. 2. Modelling of sorption and desorption behaviour

### II. 4. 2. 1 Fickian sorption and desorption models

In order to better understand and to propose a comparison of diffusion kinetics in both resin and composite material subjected to hydrothermal aging at two different temperatures, analytic models are proposed to fit experimental findings. The most common approach to model moisture sorption (and desorption) is Fick's law. It suggests that the mass of absorbed water increase linearly with square root of time and then gradually slows until reaching an equilibrium moisture content. As recorded sorption and desorption results are geometrically independent, the hypothesis of isotropic large plane samples can be considered. Therefore, moisture diffusion is considered as one-dimensional phenomena, i.e. water only diffuses through the thickness. It is worth noting that Fick's second law can be applied for simple diffusion moisture process, in which chemical reactions between polymer and water molecules are not considered. The solution of moisture concentration over the thickness of the material, can be written as:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D t (2n+1)^2}{h^2}\right) \quad \text{Equation 2-18}$$

Where  $M_t$  is the water content at time  $t$ ,  $D$  is diffusion coefficient and  $M_\infty$  is the water content at equilibrium. In the same context, desorption process in the case of initially saturated samples can be modelled using Fick's law in conjunction with the adequate boundary conditions. The integration of the solution of the differential equation set for time  $t$  and for spatial coordinate  $x$  over the thickness of a plate is given as:

$$\frac{M_t - M_r}{M_\infty - M_r} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D_a t (2n+1)^2}{h^2}\right) \quad \text{Equation 2-19}$$

Where  $M_r$  is the residual mass fraction at the equilibrium. In order to identify unknown diffusion and desorption coefficient from Equation 2-18 and Equation 2-19, an optimisation approach relying on the construction of an objective function  $q$  is given by:

$$q = \sum_i [M_{t\_exp}(t_i) - M_t(t_i)]^2 \quad \text{Equation 2-20}$$

With  $M_t(t_i)$  is the analytical moisture content calculated from Equation 2-18 and Equation 2-19 at time  $t_i$  and  $M_i$  is the experimental water content extracted from the gravimetric curve. Minimizing the function  $q$  allows the identification of different unknowns by adjusting the diffusion curve according to Fick's law solution to the experimental data. Optimization is carried out with Matlab<sup>®</sup> software using a PSO (Particle Swarm Optimization) metaheuristic routine.

#### II. 4. 2. 2 Non-Fickian water diffusion

In case of anomalous water content evolution against square root of time, the use of Fickian model is no longer appropriate and can lead to less reliable estimation of diffusion parameters and local concentration field. The deviation from the Fickian diffusion model can be related to either physical or chemical degradation that occurs in aged materials, especially in harsh aging conditions [344]. Further explications of anomalous diffusion process are related to manufacturing quality, especially the presence of voids in bulk matrix or at fibre/matrix interface as well as the quality of fibre/matrix bonding. Thomason showed that porosity and voids can significantly increase absorption rate and saturation level of composite laminates, even at low volume contents [96]. Several models were proposed in the literature in order to quantify anomalous and non-Fickian responses of aged materials like time-dependent diffusion coefficient model [194,195], concentration-dependent diffusion coefficient model [197], dual Fickian model [207], etc. Furthermore, Carter and Kibler [189] have developed a Langmuir type sorption model in order to better understand, with reliable manner, non-linear diffusion processes. Moisture uptake curves, represented as a function of square root of time, are divided into two successive sub-behaviours: The first linear "Fickian-like" part described by a constant diffusion coefficient is

transformed at later times to lower, but non-zero, gradient. This model is based on a hypothesis of the existence of two “types” or “states” of absorbed water: Bound water and free (i.e. mobile) water. A probability per unit time  $\gamma$  [s<sup>-1</sup>] is associated to the probability of mobile water molecules to become bound and  $\beta$  [s<sup>-1</sup>] is probability of already bound molecules to break the bonding and become free. If we consider  $n(t)$  mobile water molecules content and  $N(t)$  bound water molecules content per unit volume at time  $t$ , at saturation we obtain:

$$\gamma n_{\infty} = \beta N_{\infty} \quad \text{Equation 2-21}$$

In the literature, several works have tried experimentally to bring out the existence of bound and mobile water in aged materials using different techniques like infrared spectroscopy [345], nuclear magnetic resonance (NMR) [181] and differential scanning microscopy [346]. When analysing NMR peaks, Popineau et al [181] found that water diffusion process can be presented as a four steps process: Initially, molecular water with strong interactions diffuses into the polymer as mobile molecules until saturation of interaction sites of polymer. When a quasi-equilibrium is reached, water absorption begins again, but since water molecules have already occupied microvoids, relatively large clusters are formed. These clusters are with lower inertia, forming then bound water. From a mathematical point of view, the Carter & Kibler model is based on the assumption that the diffusion of mobile molecules conforms to simple diffusion theory modified by sources and sinks [189]. In one-dimensional case, molecular densities at position  $x$  and time  $t$  satisfy the system of equations:

$$\begin{cases} D_{\gamma} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} \\ \frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \\ c = n + N \end{cases} \quad \text{Equation 2-22}$$

It can be seen from Equation 2-22 that Fick diffusion model is a specific case of two stage Carter and Kibler diffusion, where  $N=0$ . The total water uptake  $M_t$  after exposure time  $t$  in an initially dry one-dimensional specimen is given by:

$$M_t = M_{\infty} \left\{ \left( \frac{\beta}{\gamma + \beta} \right) e^{-\gamma t} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left( \frac{-\pi^2 D_{\gamma} t (2n+1)^2}{h^2} \right) \right) + \left( \frac{\beta}{\gamma + \beta} \right) (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) + (1 - e^{-\beta t}) \right\} \quad \text{Equation 2-23}$$

In order to identify separately the contribution of both free and bound water to the total moisture content, a solution to Equation 2-23 mentioned above with the introduction of an integration factor as it is done in [181] leads to:

$$\begin{cases} \frac{n(t)}{M_\infty} = \frac{\beta}{\gamma + \beta} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\kappa t} \right\} \\ \frac{N(t)}{M_\infty} = \frac{\gamma\beta}{\gamma + \beta} e^{-\beta t} \left\{ \frac{1}{\beta} (e^{\beta t} - 1) - \frac{8}{\pi^2 \kappa} (e^{-\kappa t} - 1) \right\} ; \beta, \gamma \ll \kappa \end{cases} \quad \text{Équation 2-24}$$

With  $\kappa = \frac{\pi^2 D_\gamma}{h^2}$  and  $M_\infty$  is the maximum moisture content.

#### II. 4. 2. 3 Neat resin diffusion modelling

In Figure 2-17, experimental gravimetric data of aged neat resin samples are compared to 1D Fick model in the case of samples aged at 40 °C and to the Carter and Kibler model for samples aged at 70 °C. Only one specimen size results are illustrated here for each aging temperature for brevity, but detailed results are given in Table 2-7. In Figure 2-17.a, experimental data recorded from DMA samples perfectly fit to the Fick model with a saturation plateau found at 1.67 %. In addition, identified diffusion coefficients from both DMA and square samples are relatively close (3.4 E-12 m<sup>2</sup>/s and 2.41 E-12 m<sup>2</sup>/s, respectively). In this case, it is unnecessary to fit Elium resin results to the Carter and Kibler model, since it is assumed that for a Fickian diffusion, water present in the material is only in the free state, Fick model is hence a particular case from Carter & Kibler model. Figure 2-17.b depicts the comparison of experimental results of square Elium resin samples aged at 70 °C against Carter and Kibler model. As described in the previous section, water uptake level rises linearly until around 2.2% then a change in the curve slope is observed. Mass gain continues to raise linearly without reaching any saturation plateau or a second slope change. Carter & Kibler model parameters are identified by the means of Equation 2-23 and the PSO optimisation algorithm in order to better fit model to experimental results. The contribution of water in the “free” state is represented by dashed green curve with a Fickian-like behaviour. The initial part of the curve allows the identification of the diffusion coefficient  $D_\gamma$ , while the pseudo-saturation level represents the moisture equilibrium state of the free water contribution part. The second part of the curve represents the bound water contributions to the total water uptake. Bound water volume content begin to rise slowly in the early immersion duration. At the equivalent time, which free water contribution curve reached the equilibrium level, bound water curve slope begins then to gradually rise over immersion time. Tensile and DMA samples present comparable identified model parameters, all given in Table 2-7. It is worth noting that diffusion coefficients are higher for samples aged at higher temperatures. In the case of aging at 70 °C, the identified probabilities are geometrically independent. Moreover, the probabilities of mobile water molecules to become bound ( $\gamma$ ) are higher than the probabilities of already bound molecules to become free ( $\beta$ ).

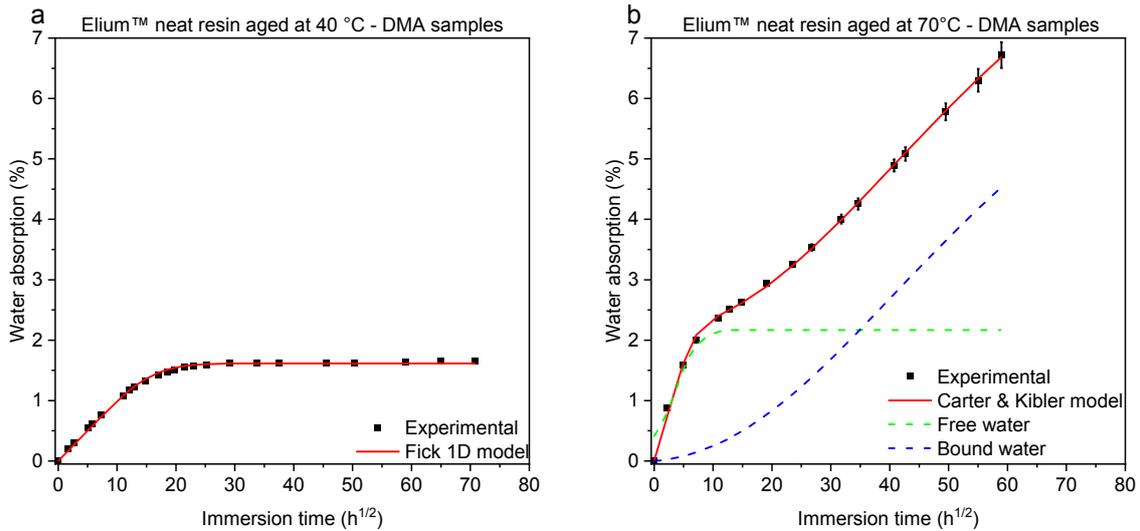


Figure 2-17 : Elium 188-O neat resin experimental results versus numerical models for DMA samples aged at : a) 40°C and b) 70°C

#### II. 4. 2. 4 Composite diffusion modelling

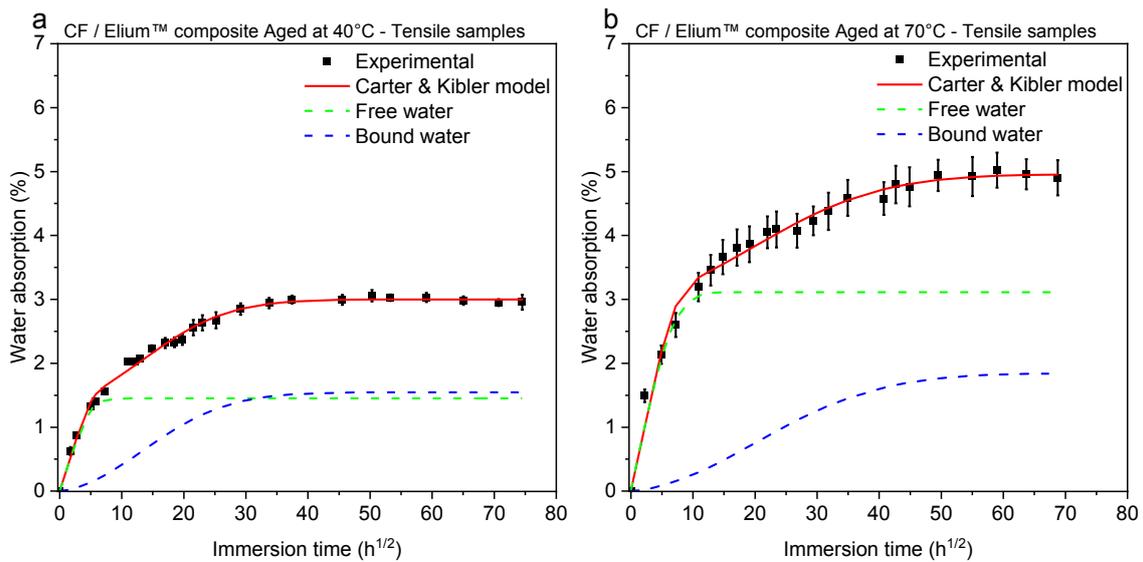


Figure 2-18: CF / Elium composite experimental aging results versus numerical models for tensile ( $250 \times 25 \times 2.5 \text{ mm}^3$ ) samples aged at : a) 40 °C and b) 70 °C

Regarding composite samples, an overall similar behaviour as neat resin is observed with a free water content presenting a Fickian behaviour, which saturates at the level of pseudo-equilibrium state identified by a change in the slope of water absorption curve. On the other hand, bound water fraction evolution is slower than free water one, which may be responsible of the gradual increase of water content and the delay to reach effective equilibrium compared to a Fickian-like diffusion. Furthermore, the objective function is minimized in order to identify Carter and Kibler model parameters, and the found theoretical curves for all temperatures and sample dimensions (only  $[0/90]_4$  tensile samples are presented in Figure 2-18) are in a good agreement with experimental findings. For tensile and DMA

samples, it was found that diffusion coefficients for samples aged at 40 °C are slightly higher than for those aged at 70 °C, which is not expected. A postulated explanation is that, at small immersion time, the temperature does not influence water diffusion mechanism, which may be governed by surface porosities and fibre/matrix bonding quality.

From a literature point of view, both  $\beta$  and  $\gamma$  probabilities are found to have weak dependency to aging temperature compared to polymer hydrophilicity according to Carter and Kibler's study [189]. Although, Popineau et al. suggested that it is not unreasonable to expect a temperature dependency of the model parameters as it is for the diffusion coefficient. Further findings proved that Carter & Kibler identified parameters depend strongly on aging conditions such as temperature and relative humidity [207]. In this study, identified probabilities  $\beta$  and  $\gamma$  from composite samples presented in Table 2-7 seems to slightly lower with increased temperature, but this evolution is trivial compared to other published results, where  $\beta$  and  $\gamma$  probabilities are at least 8 times higher when temperature raised from 35 °C to 60 °C [181].

*Table 2-7 : Carter & Kibler model results for neat Elium and CF / Elium composite samples aged at 40 °C and 70 °C*

Material	Elium 188-O resin				CF / Elium composite			
	40 °C		70 °C		40 °C		70 °C	
Sample dimensions	Square 50×50×4	DMA 80×10×4	Tensile 250×25×4	DMA 80×10×4	Tensile 250×25×2.5	DMA 80×10×2.5	Tensile 250×25×2.5	DMA 80×10×2.5
$D_\gamma$ [m <sup>2</sup> /s]	2.41 E-12	3.4 E-12	1.33 E-11	1.96 E-11	1.37 E-11	1.63 E-11	6.92 E-12	5.48 E-12
$\beta$ [s <sup>-1</sup> ]	-	-	7.52 E-8	8.32 E-8	7.64 E-7	5.05 E-7	3.44 E-7	1.54 E-7
$\gamma$ [s <sup>-1</sup> ]	-	-	2.28 E-7	2.68 E-7	8.14 E-7	4.56 E-7	2.04 E-7	7.3 E-8
N [%]	1.67	1.61	8.79	9.14	2.99	3.32	4.96	4.82

#### II. 4. 2. 5 Desorption modelling

Drying tests were performed after aging in order to elucidate the reversibility of aging mechanisms and their effects on material physical and mechanical properties. Equation 2-19 represents the solution of the numerical model based on Fick's second law of diffusion. As for absorption processes, desorption model best parameters were determined by mean of the optimisation method. In Figure 2-16, experimental and numerical model curves are both presented, and subsequent identified parameters are reported in Table 2-8. It is clear that, whatever sample dimensions are, neat resin desorption coefficients are lower than their composite counterparts. However, it seems that the heterogeneity in composite material aids the desorption of water molecules compared to bulk resin samples. It is also worth noting that samples, which have been aged at 40 °C, present relatively higher desorption coefficients compared

to samples aged at 70 °C. The negative values of residual weight loss  $M_r$  indicate that permanent degradation other than plasticization took place during aging process. This phenomenon is usually related to the desorption of hydrolysed species and the dissolution and leaching of unreacted monomers. As a consequence, the hypotheses that this excess in desorbed water coming from water already present in the material cannot be adopted, since all samples were dried in the same conditions until an effective equilibrium state prior to aging.

*Table 2-8: Desorption model results for neat Elium resin and CF / Elium composite samples aged at 40 °C and 70 °C and dried at 40 °C*

Material	Elium 188-O resin				CF / Elium composite			
	40 °C		70 °C		40 °C		70 °C	
Sample dimensions	Square 50×50×4	DMA 80×10×4	Tensile 250×25×4	DMA 80×10×4	Tensile 250×25×2.5	DMA 80×10×2.5	Tensile 250×25×2.5	DMA 80×10×2.5
$D_d$ [m <sup>2</sup> /s]	3.13 E-12	4.95 E-12	2.2 E-12	2.57 E-12	3.49 E-11	6.43 E-11	7.55 E-12	1.06 E-11
$M_\infty$ [%]	1.72	1.66	6.26	6.61	2.95	3.31	5.14	4.72
$M_r$ [%]	-0.10	-0.12	-0.21	-0.19	-0.81	-0.99	-0.96	-1.14

### II. 4. 3. Evolution of mechanical properties

#### II. 4. 3. 1 Longitudinal tensile tests

Uniaxial tensile tests were carried out on samples at unaged (reference condition), aged (aged final condition at 40 °C or 70 °C) and dried (dried final condition) states. Relative stress-strain curves, presented in Equation 2-19, have shown a similar brittle elastic behaviour until failure, with a marked decrease of tensile strength between unaged and aged at both temperatures cases. Figure 2-20 recapitulates mean values and standard deviation of Young's modulus and ultimate tensile strengths. From Figure 2-20.a and Figure 2-20.c, the axial tensile modulus drop is found to be similar but more important for samples aged at 70 °C (6.7 %) compared to those aged at 40 °C (5.5 %). After drying, the behaviour is quite different: for 40 °C aged samples, a full recovery of the sample tensile modulus is observed, while specimens aged at 70 °C exhibit non-reversible degradation of about 17% compared to reference unaged state. This dissimilar reversibility of aging effects in studied laminates under accelerated aging shows the temperature dependency of the mechanical properties, suggesting that, when immersed at 70 °C, composite material exhibits permanent chemical degradation compared to 40 °C aging condition, during which only reversible plasticization took effect. Furthermore, tensile strength results at different study steps are depicted in Figure 2-20.b and Figure 2-20.d. As found for Young modulus, the evolution of the ultimate tensile strength after aging was in the same range. However, results for this aged state were less repeatable, since samples were directly prepared after being extracted

from immersion bath and then rapidly tested, which altered the bonding of aluminium tabs and caused their slipping between machine clamps just prior to sample breakage. On the other hand, after drying at 40 °C, a moisture free state is obtained and a partial recovery of ultimate tensile strength is found for samples aged at 40 °C compared to 70 °C aged samples, where non reversible permanent degradation took place. Those findings confirm that, when exposed to hydrothermal aging at high temperature, permanent chemical degradations govern the moisture saturated composite laminate response. At lower aging temperature, water absorption effect seems to be partially recoverable after eliminating absorbed water.

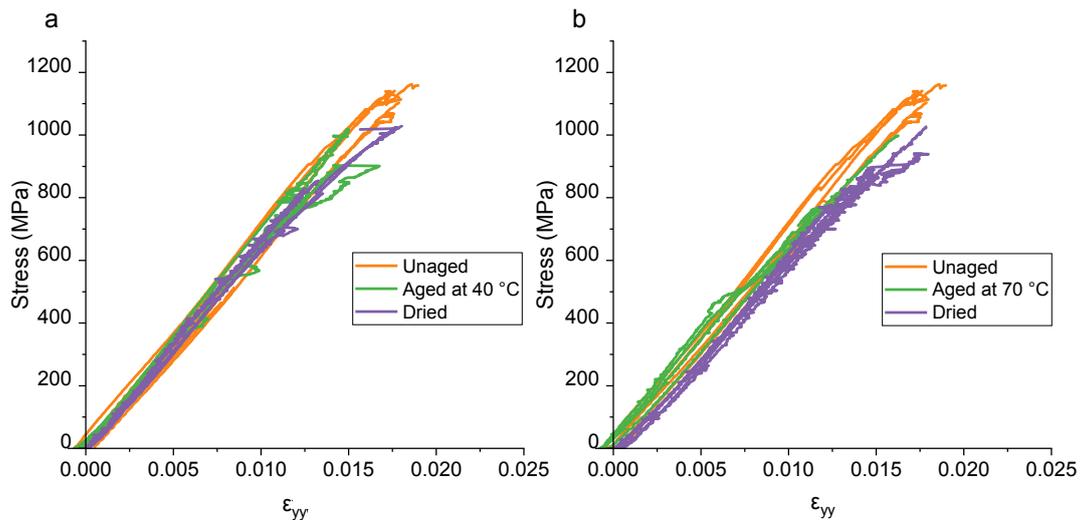


Figure 2-19 : Stress-strain curves of tensile test on  $[0/90]_4$  samples at unaged, aged at 40 °C (a) and 70 °C (b) and dried after aging states

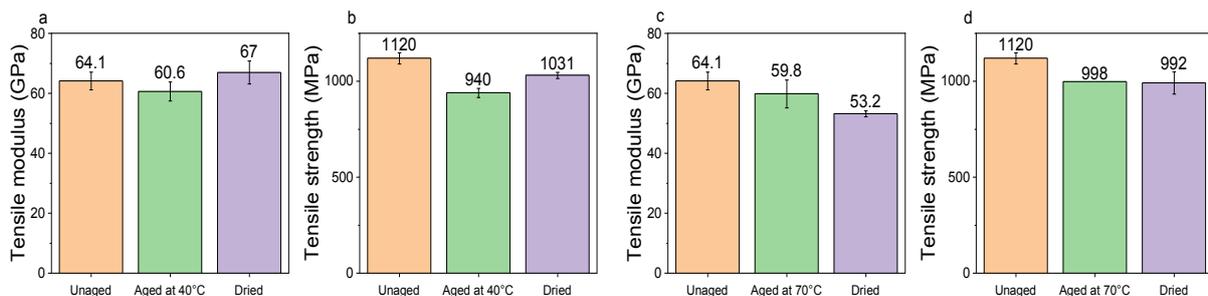


Figure 2-20: The evolution of tensile modulus (a, c) and tensile strength (b, d) from longitudinal tensile test performed on samples at reference (unaged), aged at both 40 °C and 70 °C and dried after aging.

#### II. 4. 3. 2 Off-axis tensile tests

Tensile tests on samples with  $[+45/-45]_4$  reinforcement lay-up were conducted in the same condition as longitudinal tensile test and related stress-strain curves are depicted in Figure 2-21. In all studied cases, the recorded longitudinal ( $\epsilon_{yy}$ ) and transverse ( $\epsilon_{xx}$ ) strains are perfectly symmetrical. For samples aged at 40 °C, a clear decrease of stress and strain levels at failure was partially recovered after drying.

Regarding samples aged 70 °C, the maximum strain level was markedly reduced in parallel with a slight increase in yield stress. After drying, the yield stress continued to increase to nearly reach shear ultimate stress. In addition, one can see that the aged and dried maximum strain at breaking are similar in each studied case, suggesting a non-reversible damage of material properties even at low aging temperature and after drying. In order to further explore the influence of aging temperature on off-axis behaviour, the in-plane shear modulus  $G$  is calculated from longitudinal test results for each sample in unaged, aged and dried states as follow:

$$\frac{1}{G} = \frac{4}{E_{45}} - \frac{1}{E_L} - \frac{1}{E_T} + 2 \frac{\nu_{LT}}{E_L} \quad \text{Equation 2-25}$$

where  $E_L$ ,  $E_T$  and  $\nu_{LT}$  are tensile moduli and Poisson's ratio obtained from tensile tests in longitudinal and transverse directions,  $E_{45}$  is the apparent modulus measured from off-axis test. In this study  $E_L = E_T$  since the biaxial reinforcement used is balanced. From Figure 2-22.a and Figure 2-22.c, one can see the trend of the evolution of the shear modulus during study steps. A similar trend is found when samples are aged at 40 °C or 70 °C with a drop in shear modulus by the effect of aging. It is clear that the presence of water in the microstructure and more specifically at fibre / matrix interface enhances the hydrolysis reaction, which leads to a drop in shear modulus. This drop is more significant at lower aging temperature (40 °C) suggesting that higher aging temperature can lead to a post-curing effects. The effect of water on shear modulus of studied composites is found to be irreversible, since no recovery is found after drying. The permanent degradation of samples aged at 40 °C and then dried is found to be different from longitudinal test results presented here above, where a full recovery is observed denying the hypothesis that only plasticization occurs when the material is aged at 40 °C. Furthermore, shear strength results are presented in Figure 2-22.b and Figure 2-22.d. The ultimate stress at breakage recorded on aged samples at 40 °C and 70 °C shows a similar trend with a significant drop, which is more important for samples aged at 40 °C (25 %) compared to samples aged at 70 °C (17%). After elimination of water absorbed during aging at both temperatures by means of desiccation, a partial recovery of shear strength is recorded. The permanent loss of around 10 % in shear strength is caused by irreversible chemical effects of interactions between water and polymer molecules.

From a molecular point of view in the presence of water, there is an important amount of intermolecular hydrogen bonding between polymer chains essentially due to the preferred hydrogen bonding at polar sites which makes the formation of water clusters possible for certain systems [343]. When water molecules accumulate at the level of free volumes already present in the polymer between its macromolecular chains, they begin to disrupt the intermolecular bonding, which leads to a temporary lowering of the material physical and mechanical properties such as its rigidity. When a load is applied, the material response is different with a generally increased deformation. In such a case, water favour the formation of microcracks at the surface or in the bulk matrix and could cause weakening of the fibre/matrix interfacial adhesion. For fibre-dependent properties in the case of axial tensile test, the

breakage of intermolecular bonds interactions, induced by plasticization in polymer matrix composites immersed in water, generally induce a lowering of material modulus and strength, but may lead to higher levels of elongation at break and better impact resistance; i.e. plasticization could favour composite softening providing greater plastic deformation, which promotes a ductile fracture of the composite. On the other hand, physical and chemical degradation caused by water presence can alter significantly the dependent properties of the polymer matrix, such as shear, compression and interlaminar properties. When water is eliminated from the structure, polymer mobility is often found to decrease. Subsequently, materials properties may be totally recovered in case of no chemical degradation have occurred during the immersion time.

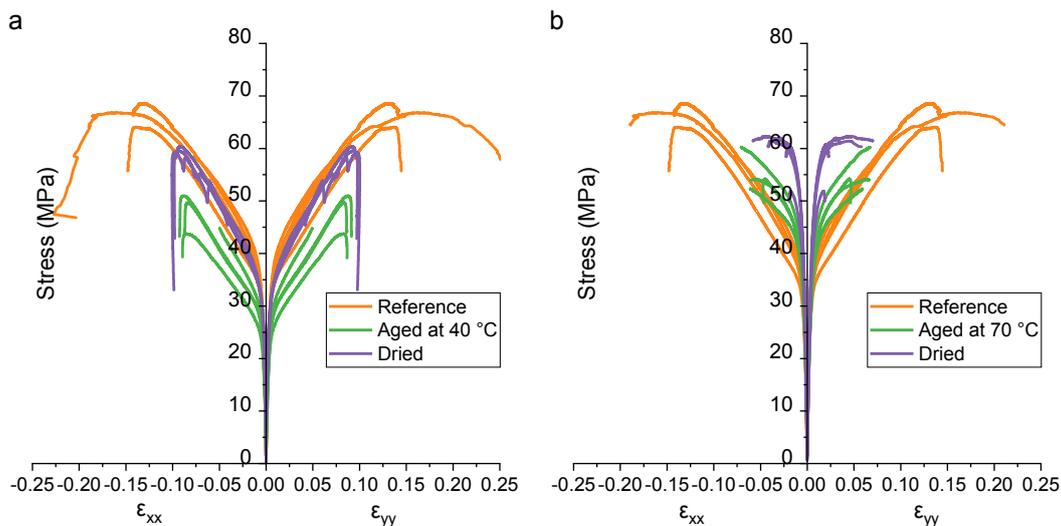


Figure 2-21 : Stress-strain curves of tensile test on  $[+45/-45]_4$  samples at unaged, aged at 40 °C (a) and 70 °C (b) and dried after aging states

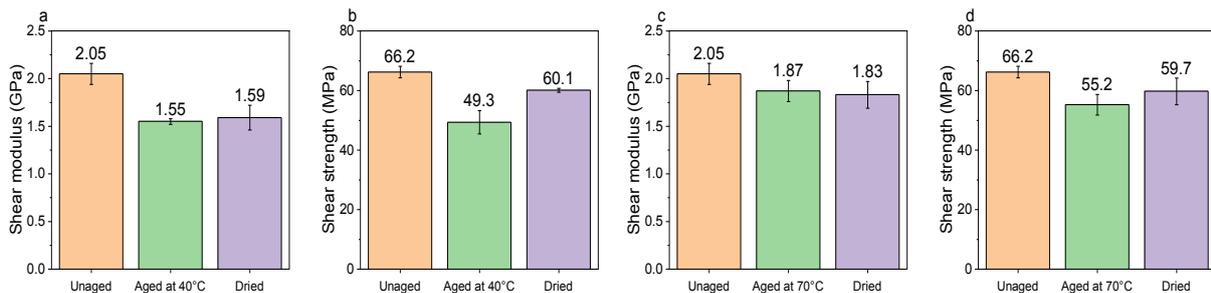


Figure 2-22: Off-axis tensile test results represented by shear modulus (a and c) and shear strength (b and d) performed on samples at reference (unaged), aged at both 40 °C and 70 °C and dried after aging

### II. 4. 3. 3 Modal analysis

In order to better understand the effect of immersion time and so moisture content on the material mechanical properties, non-destructive modal analysis was conducted during the immersion and the resonance frequency of the first tension-compression mode was recorded. By measuring the laminate

density and the impulsive frequency response, the dynamic elastic modulus is calculated by means of Equation 2-15. The evolution of the dynamic elastic modulus of CF / Elium composite samples during aging at 40 °C and 70 °C and during drying are presented in Figure 2-23. Each point represents an average of measurements performed on at least 5 samples.

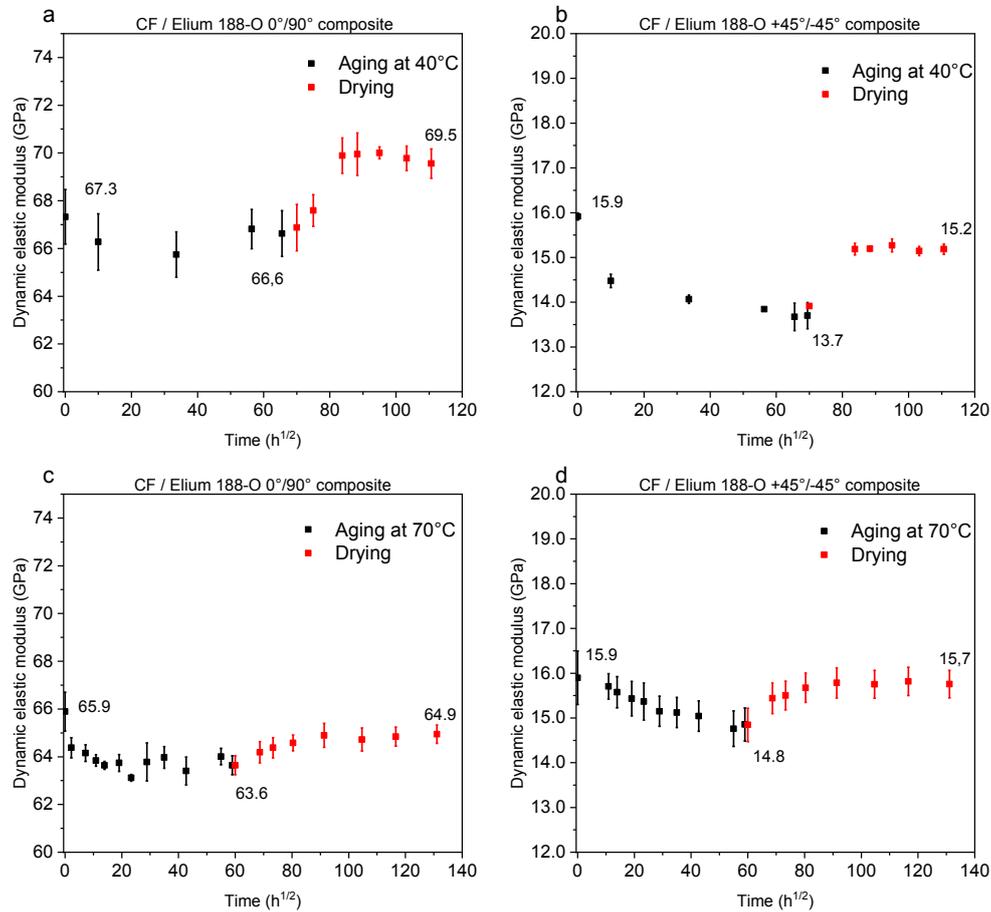


Figure 2-23: Modal analysis results represented by dynamic elastic modulus performed on  $[0/90]_4$  and  $[+45/-45]_4$  samples at reference (unaged), aged at 40 °C (a, b) and 70 °C (c, d) and dried after aging

In the case of samples aged at 40 °C (Figure 2-23.a and Figure 2-23.b), a slight and gradual decrease in dynamic elastic modulus is noticed while samples are immersed. Once saturation is reached and samples are dried, a recovery of the calculated dynamic elastic modulus is found. For off-axis samples, a similar trend is found and presented in Figure 2-23.b. A decrease of the elastic modulus during immersion is followed by a recovery while drying. Similarities are found in the case of coupons aged at 70 °C (Figure 2-23.c and Figure 2-23.d) compared to those aged at 40 °C, but, when compared to quasi-static tensile test results, dynamic modulus drop seems to be totally recoverable after drying step even at high aging temperature, while clear irreversible degradation took place when tensile tests are performed as presented in Figure 2-20 and Figure 2-22. It is clear that vibratory analysis, which is considered as high-frequency resonance method, give precious information about material behaviour when subjected to

accelerated aging. The evolution of the global or local reduction in rigidity of the studied laminates can be considered as indicators of local damage. Globally, the increase of water content in the composite leads to a decrease of its mechanical properties. In a similar way, desorption of water during drying stage gives rise to an increase of the material properties. Compared to quasi-static tests, the low deformation level of vibratory analysis does not allow to perceive the permanent degradation after aging at 70 °C.

#### II. 4. 3. 4 Dynamic mechanical analysis

The literature review highlights that hydrothermal aging and more specifically water uptake could promote physical and chemical degradations, which can affect mechanical properties of polymers. In order to evaluate the effect of the hydrothermal aging protocol at two distinct temperatures, DMA tests were performed on neat Elium resin, CF / Elium composites ([0/90]<sub>4</sub> and [+45/-45]<sub>4</sub>) samples at reference, final aged and dried final states. The related results are presented in Figure 2-24 and Figure 2-25.

##### *Neat resin samples*

In Figure 2-24.a, the loss factor ( $\tan \delta$ ) - temperature spectrum of neat resin sample before aging present a well-defined peak attributable to resin relaxation. The corresponding temperature of the peak is considered as the material glass transition temperature  $T_g$ . After aging at 40 °C, a slight shifting of loss factor curve is observed. It is considered that this reduction of  $\tan \delta$  peak temperature and area under curve at 40 °C immersion is related to plasticization characterized by an increased chain mobility, which is considered as a hydrothermal physical aging [347]. When immersed at 70 °C, a significant change of curve shape marked by the apparition of two distinct peaks is reported in Figure 2-25.a. When coupons are dried, ( $\tan \delta$ ) - temperature spectrum retrieve their initial shape, i.e. a well-defined peak but at relatively higher temperatures, which is in average 10 °C higher than temperature found at initial dry state. The newly formed second peak of  $\tan \delta$  curve related to resin samples aged at 70 °C coincides with the peak of the dried material after aging. As mentioned above, as neat resin specimens present high water content level after large immersion duration, the temperature sweep from 50 °C to 160 °C during test promotes desorption of water from tested samples and thus the appearance of a “second glass transition” corresponding to the dry state. A similar behaviour was reported by Xu and Dillard [348] on three different epoxy based conductive adhesives. In addition, Alessi et al. draw a connection between extended aging duration and temperatures, which are responsible of the formation of a less uniform network compared to unaged polymer, and the formation of  $\tan \delta$  distinct relaxation peaks, indicating a severe heterogeneity induced by water uptake. In fact, the coupled effects of water and temperatures may cause synergic results such as plasticization, molecular degradation, post-curing reactions and the formation of pseudo-cross-links by multiple hydrogen bonds with water [330]. In a recent study, it was found that the increase of moisture uptake level over time of carbon fibre reinforced Elium 150

composites lead to an increase in the  $\tan \delta$  curve due to the heterogeneity of the structure [170]. In fact, the increase of free volume between monomer units caused by water molecules ingress affects the local polymerization reaction and molecular mobility. Regarding the formulation of Elium resin, which is made from bloc copolymers, the presence of water can promote phase separation and thus giving rise to a peak-splitting in  $\tan \delta$  curve and the apparition of a new  $T_g$ .

One can also see the shifting of the “first peak” towards lower temperatures, which is expected due to the increase of chain mobility after water uptake. After drying, the increase of  $T_g$  of neat Elium samples is related to irreversible chemical modifications of the main macromolecular chain such as further polymerisation reactions in already water plasticized material. This phenomenon is all the more important as the ageing temperature is higher as it can be seen by comparing  $\tan \delta$  curve amplitude of dried samples.

Regarding the storage modulus evolution of studied Elium 188-O neat resin (Figure 2-24.b and Figure 2-25.b), for initial non aged specimens, the average storage modulus was about 2.12 GPa. When exposed to hydrothermal aging, the storage modulus decreased by about 18% and 33% after aging at 40 °C and 70 °C, respectively. After water desorption, dried samples which were aged at 40 °C exhibits a full recovery of their storage modulus, whilst samples aged at 70 °C and then dried presented a slight permanent loss of their storage modulus by around 8%. It is then clear that water effects on Elium 188-O resin are different for both studied temperatures.

To conclude, it appears that water absorption and polymerisation of polymers have opposite effects on  $T_g$  (referred to the loss factor peak); the former tends to lower the transition temperature and the latter enhancing it.

### ***Composite samples***

By analysing DMA results of composites samples for both [0/90]<sub>4</sub> and [+45/-45]<sub>4</sub> specimens given respectively by Figure 2-24.c to Figure 2-24.f and Figure 2-25.c to Figure 2-25.f, an overall similar behaviour as found for neat resin samples can be observed due in particular to the stability of carbon fibre over aging conditions and temperature range. It is worth noting that the presence of carbon fibres in the composite markedly reduce  $\tan \delta$  peak level compared to neat resin results (~ 0.4 compared to 1.06) due to their constraints during the matrix relaxation [330]. Composite samples aged at 40 °C exhibited a slight lowering of  $\tan \delta$  peak temperature ( $T_g$ ) so a shifting to left side due to plasticization of the matrix caused by enhanced chain mobility and shorter end group due to chain scission in the presence of water as presented in Figure 2-24.c and Figure 2-24.e. It is also noted the appearance of a “shoulder” in the temperature range of 70 - 100 °C on aged curves due to the presence of water, whereas unaged and dried samples show smooth curves with no shoulder detected during temperature scanning. After drying step, a significant shifting of  $\tan \delta$  curve towards higher temperatures is noted. For all dried samples, the  $T_g$  is around 132 °C which is high compared to measured unaged  $T_g$ , which range between

103 °C to 111 °C. The same explanation as adopted for neat resin may be applied here, since the polymer matrix in the composite could exhibit further polymerisation reaction resulting in an increase in chain length and molecular weight after prolonged exposure to relatively high temperatures humid environments. With respect to samples aged at 70 °C, results presented in Figure 2-25.c and Figure 2-25.e showed peak-splitting, the first peak corresponding to the  $T_g$  of unaged samples and the second to the dried samples. The same behaviour is reported previously in this section for neat resin coupons aged at 70 °C and was related to high moisture content and aging temperature, favouring further polymerisation reactions, and to the synergic effect of temperature gradient during DMA test, which induces desorption and the raise of a dried state.

It is also interesting to compare  $\tan \delta$  curve amplitude of dried samples after aging at 40 °C (Figure 2-24.c and Figure 2-24.e ) and 70 °C (Figure 2-25.c and Figure 2-25.e).  $\tan \delta$  curve amplitude for samples dried after immersion at 40 °C is 0.49 in average, whereas for samples immersed at 70 °C and then dried, the amplitude is about 0.72, compared to 0.41 at unaged state. This higher loss factor level after drying reveals the non-reversibility of aging mechanisms after immersion at both 40 °C 70 °C compared to unaged state. In fact, the higher loss factor, the higher damping of the material, since the loss factor is mathematically defined as the ratio of loss modulus and storage modulus, and so higher molecular mobility which affects the material stiffness. In addition, high damping ratio is usually related to inefficient fibre/matrix bonding [349].

Finally, storage modulus of composite samples from  $[0/90]_4$  and  $[+45/-45]_4$  laminates before aging at 40 °C, presented in Figure 2-24.d and Figure 2-24.f, were 22.7 GPa and 7.43 GPa, respectively. After reaching saturation of water content, DMA tests revealed a drop of storage modulus by around 17% and 12%, respectively. Then after desorption, a partial recovery was found for  $[0/90]_4$  samples, whilst a full recovery is reported for  $[+45/-45]_4$  configurations. In the case of immersion at 70 °C, storage modulus presented by Figure 2-25.d and Figure 2-25.f exhibit similar evolution. Indeed, the initial drop of storage modulus at aged state of around 10% for both composite configurations is lower than the loss reported when samples were aged at 40 °C, which can be related to further polymerisation induced by higher temperature. When water is desorbed, a partial recovery is outlined for  $[0/90]_4$  samples. On the other hand, a near full recovery of storage modulus is reported for  $[+45/-45]_4$  samples. This leads to confirm that, when samples are aged at higher temperature, coupled phenomena could take place in the material. Polymer matrix have tendency to plasticize due to water presence and may reach hydrolysis and further chemical irreversible degradation for prolonged exposure duration. In return, polymerisation reactions could take place in the presence of initially incomplete reactions.

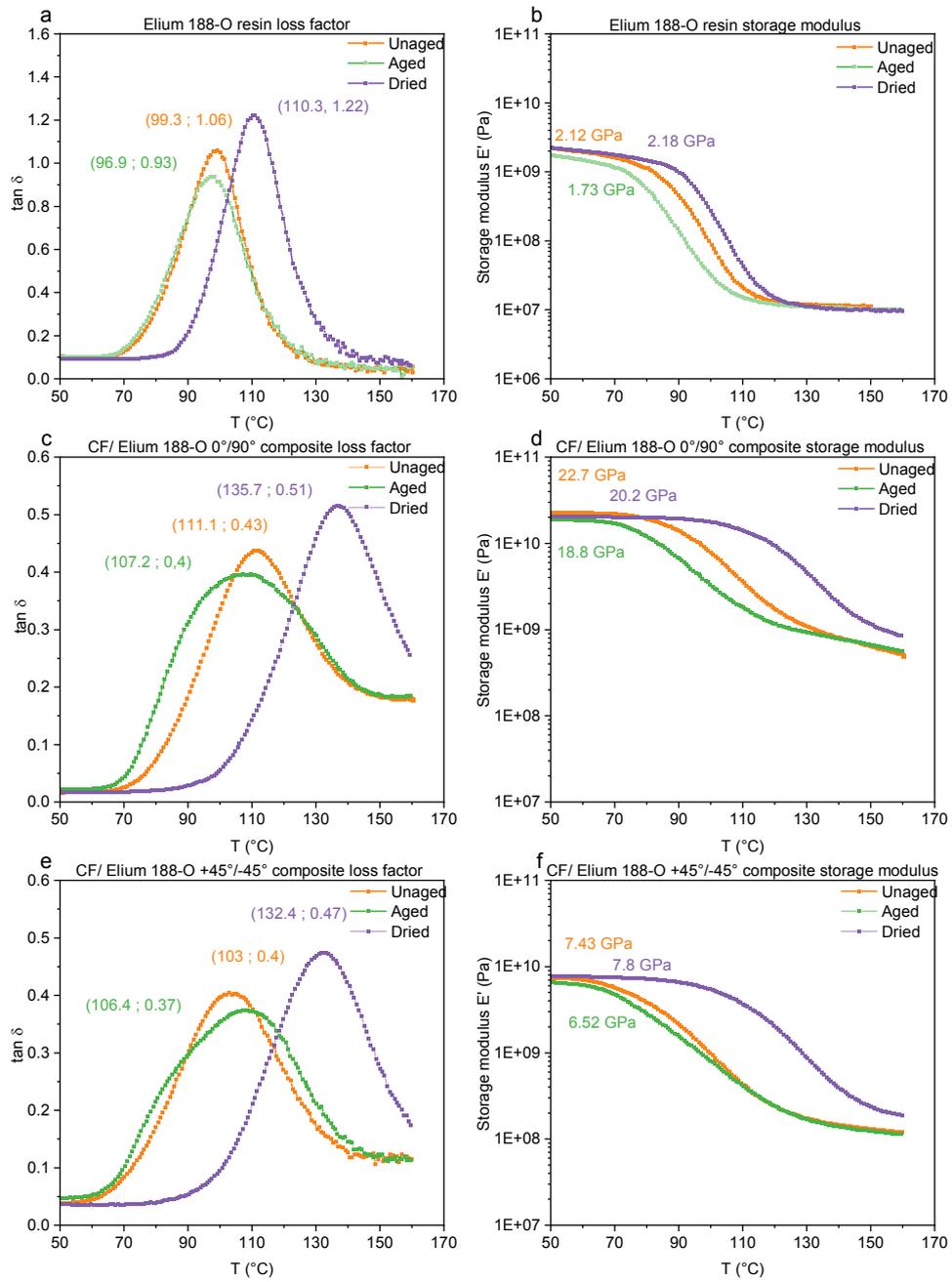


Figure 2-24 : DMA loss factor (a, c and e) and storage modulus (b, d and f) results of unaged, aged at 40 °C and dried samples of neat Elium resin and CF/Elium composites

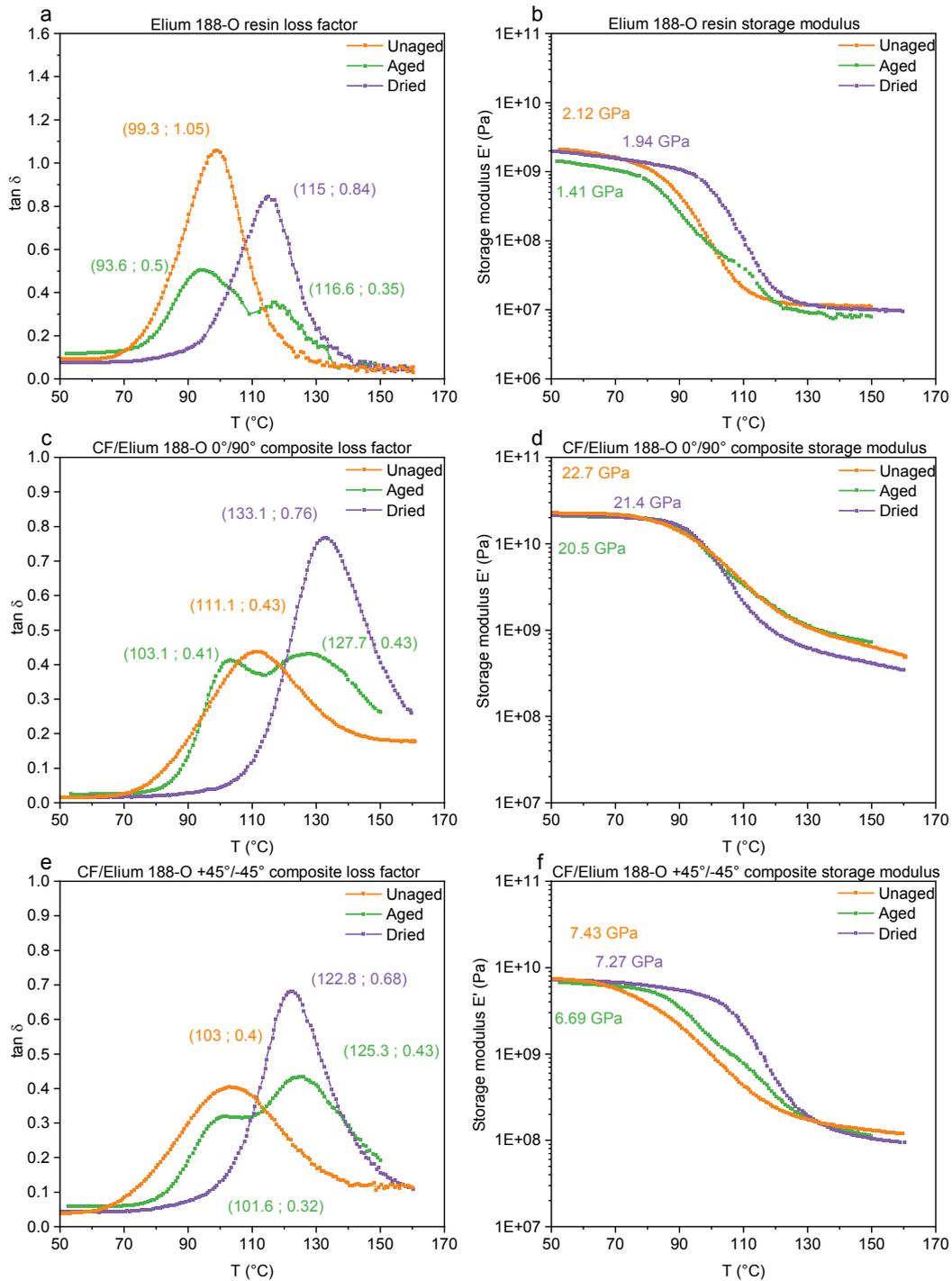


Figure 2-25 : DMA loss factor (a, c and e) and storage modulus (b,d and f) results of unaged, aged at 70 °C and dried samples of neat Elium resin and CF/Elium composites

## II. 5. Conclusion

In the present work, original results from accelerated aging and durability tests are presented for a novel acrylic thermoplastic matrix and composites. The absorption and desorption behaviours were monitored for neat thermoplastic Elium 188-O resin and carbon fibre reinforced Elium composite at 40 °C and 70

°C. Mechanical quasi-static, dynamic and vibratory analyses were performed at unaged, saturated and dried states.

- Gravimetric measurements showed dissimilar absorption behaviour for neat resin samples aged at different temperatures. At 40 °C, the resin showed a Fickian behaviour, while a fractional mass uptake profile is recorded for samples with various dimensions aged at higher temperatures. In case of composites, a similar non-Fickian behaviour is reported, with an initial increasing water uptake profile followed by a lower slope until reaching a saturation plateau.
- This behaviour agreed well with the Carter & Kibler diffusion model. The comparison of identified numerical model parameters at both aging temperatures for neat resin and composite samples showed that, while neat resin diffusion coefficients increased with increasing temperature, composite diffusion coefficients decreased with increased aging temperature, in parallel to a significant increase in water content at saturation.
- Drying test at 40 °C was performed at the end of aging steps and water desorption behaviour was well described by Fick's law. Identified desorption coefficients of neat resin are independent from aging temperature as well as the excess in desorbed water content. However, desorption coefficients of composite samples decreased with increasing aging temperature. The permanent mass loss after drying can be related to an irreversible internal chemical degradation of the matrix or the fibre matrix interphase during prolonged exposure.
- Composite longitudinal tensile properties are found to be completely reversible at 40 °C, but a significant permanent loss is reported when aging occurred at higher temperature. However, off-axis tensile properties presented more dependency and irreversibility in both aging conditions.
- Dynamic rigidity monitored by non-destructive modal analysis during both aging and drying steps showed that water ingress induces a drop in the composite dynamic elastic modulus, which was totally reversible at both moderate and high temperatures.
- Dynamic mechanical analysis results showed notable differences between aging conditions for both neat resin and composite samples. At saturation, glass transition temperatures were slightly lowered in particular at 70 °C, where a splitting in the curve giving rise to a double peak was observed. After drying, a considerable rise of transition temperature is recorded for all studied materials. Storage modulus evolution was similar to static tensile modulus. An initial considerable drop is partially recovered after drying.

In light of these results, the material has good durability after accelerated aging at 40 °C as properties were partially recovered. However, the aging at higher temperature induced a non-reversible degradation. Further studies may concern the coupling effects of mechanical load and aging by mean of in-situ tests in order to get closer to real operating conditions.

## ***II. 6. Acknowledgment***

Authors would like to acknowledge the financial support from Occitanie region in France and REV inside, France as project partner. The authors would like to thank Pierre GERARD from ARKEMA for the supply of Elium™ resin.

## Bilan du chapitre 2

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer la durabilité d'un composite à matrice thermoplastique renforcée par des fibres de carbone. Cette étude s'inscrit dans une démarche d'écoconception dans le but de développer un matériau composite monolithique de substitution ayant une durabilité au moins équivalente à celle d'un composite monolithique à matrice thermodurcissable pour une application structurelle dans l'industrie nautique.

Dans la première partie, présentée sous la forme d'un article, nous avons comparé, par le biais des essais de vieillissement accéléré par immersion à 70 °C, les cinétiques de prise en eau des résines Elium 188-O et vinylester et des composites FC / Elium 188-O et FC / vinylester mis en œuvre par infusion. Les comportements différents des deux résines sont directement liés aux mécanismes thermiquement activés, et plus spécifiquement pour la résine Elium où se produit un phénomène d'hydrolyse au niveau des extrémités des chaînes macromoléculaires. Le comportement des composites est lui aussi différent. Le composite FC / vinylester subit une perte de masse après une pseudo-saturation. Ce comportement est expliqué par l'hydrolyse et la lixiviation des entités chimiques dans le matériau. En contrepartie le composite FC / Elium présente un comportement pseudo-Fickien avec une saturation retardée. Le modèle analytique de Dual-Fick permet de décomposer ces comportements différents dans le but de comparer les débuts des courbes. Les résultats montrent que les coefficients de diffusion liés à la résine Elium ainsi qu'aux composites FC / Elium sont plus élevés comparativement à la résine vinylester et aux composites FC / vinylester. Ces différences s'étendent aux changements subis par la microstructure au niveau de l'interface fibre/matrice. Même si les mécanismes de vieillissement sont différents, leurs effets sur les propriétés mécaniques semblent être similaires pour les deux composites. Les propriétés longitudinales sont peu affectées par la présence d'eau. Au contraire, les propriétés en cisaillement sont significativement impactées après vieillissement. Les mécanismes de désorption après séchage indiquent que des phénomènes irréversibles liés au vieillissement chimique subis par les deux composites se produisent pendant l'immersion.

Même si la température de vieillissement est choisie très éloignée de la température de transition vitreuse des deux polymères en question, des phénomènes « non-désirés » sont apparus. Malgré cela, les deux matériaux ont présenté une évolution similaire de leurs propriétés mécaniques, sensiblement impactée dans le cas des propriétés en cisaillement, où la matrice et l'interface sont sollicitées.

Pour essayer de découpler ces phénomènes thermiquement activés, une étude à une température de vieillissement modérée de 40 °C est proposée. Ceci fait l'objectif de la deuxième partie présentée au sein de l'article 2. Les comportements en vieillissement accéléré à 40 °C et 70 °C de la résine Elium 188-O et du composite FC / Elium ont été étudiés. La résine Elium montre un comportement Fickien lors du vieillissement à 40 °C contrairement aux résultats obtenus précédemment lors du vieillissement

à 70 °C. En ce qui concerne les composites, un comportement non-Fickien similaire est obtenu mais avec des teneurs en eau à saturation différentes. Un modèle analytique de Carter et Kibler est employé pour identifier et comparer les coefficients de diffusion. La dépendance des paramètres du modèle à la température de vieillissement de la résine Elium est significative. En outre le coefficient de diffusion des composites diminue quand la température augmente. L'étape de séchage mise en place pour l'étude de la réversibilité de l'absorption d'eau montre que seuls les composites subissent une perte de masse excessive après séchage quelle que soit la température du vieillissement. Ceci est lié au phénomène de lixiviation des entités chimiques non polymérisées fortement liées à la dissolution de l'ensimage des fibres au contact du polymère. Les essais mécaniques proposés aux états non vieilli, vieilli et séché montrent une réversibilité quasi-totale des propriétés longitudinales des composites vieillis à 40 °C, contrairement à ceux vieillis à 70 °C. De plus, les essais hors-axes principaux des fibres montrent une dégradation irréversible du module du cisaillement, tandis que la contrainte à la rupture en cisaillement est partiellement réversible. Les essais vibratoires montrent une dépendance du module élastique dynamique à la teneur en eau. Finalement, les analyses mécaniques dynamiques confirment la dépendance des propriétés à la température de vieillissement et la réversibilité quasi-totale de celles-ci après séchage.

L'ensemble des résultats dans ce chapitre confirment la bonne durabilité du matériau FC / Elium lors du vieillissement hydrothermique à 40 °C et à 70 °C. Une des limitations de cette étude concerne l'état de l'interface fibre/matrice avant vieillissement, qui clairement joue un rôle important sur les propriétés en cisaillement des matériaux composites.



# Chapitre 3 : ÉTUDE DE LA RECYCLABILITÉ

<b>CHAPITRE 3 : ÉTUDE DE LA RECYCLABILITÉ.....</b>	<b>163</b>
<b>Préambule.....</b>	<b>164</b>
<b>I. Article 3 .....</b>	<b>165</b>
Abstract.....	165
I. 1. Introduction .....	165
I. 2. Materials and methods.....	170
I. 2. 1. Material under investigation .....	170
I. 2. 2. Characterisation methods.....	171
I. 3. Results and discussion.....	173
I. 3. 1. Composite pyrolysis .....	173
I. 3. 2. Composite remanufacturing processes .....	178
I. 3. 3. Analysis of reclaimed fibres .....	182
I. 3. 4. Analysis and results at composite scale .....	187
I. 4. Conclusions .....	192
<b>II. Complément de l'article 3 .....</b>	<b>194</b>
II. 1. L'état de l'art des mécanismes de dégradation du poly (méthyl méthacrylate) PMMA .....	194
II. 2. Mécanismes de dégradation de la résine Elium 188-O .....	196
II. 3. Mécanismes de dégradation du composite Elium 188-O/FC.....	199
II. 4. Calcul des énergies d'activation.....	201
II. 5. Dégradation de la résine Elium recyclée.....	203
II. 6. Conclusions.....	204
<b>Bilan du chapitre 3.....</b>	<b>206</b>

## Préambule

Le deuxième axe sur lequel s'articule cette thèse est l'étude de la recyclabilité du matériau de substitution dont la durabilité a été étudié dans le chapitre précédent. Le besoin de développer un matériau éco-responsable pour une application marine est né de l'état actuel des gisements des déchets composites non recyclables, notamment ceux des bateaux de plaisance en fin de vie, et des législations de plus en plus exigeantes. De plus, les solutions de recyclage aujourd'hui industriellement disponibles n'offrent pas une valorisation matière totale du renfort fibreux et de la matrice. Donc il n'existe pas encore de solutions économiquement et écologiquement viables pour la gestion des déchets composites et notamment ceux renforcés par des fibres de carbone.

L'emploi de la résine acrylique Elium est motivé par sa nature thermoplastique, sa viscosité ainsi que sa formulation particulière à base de méthacrylate de méthyle. Plusieurs voies de valorisation sont possibles, notamment les méthodes de valorisation mécanique et thermique. En ce qui concerne le recyclage mécanique des composites à matrice Elium, une première preuve de concept a été présentée sur des composites Elium / fibres de verre. Mais cette méthode n'est pas envisageable dans le cadre de notre étude compte tenue de l'objectif de valorisation des fibres de carbone. Une méthode de valorisation thermique par pyrolyse a été alors employée pour séparer les fibres et la matrice tout en gardant l'alignement des fibres. Le but était ensuite de vérifier les effets du recyclage sur les propriétés des fibres de carbone et de réaliser la mise en forme d'un nouveau composite à partir de ces renforts et matrice recyclés. Des matériaux semi-recyclés (matrice vierge + fibres recyclées) et totalement recyclés (matrice recyclée + fibres recyclées) ont été mis en œuvre par infusion. Plusieurs essais de caractérisation ont permis de comparer leurs propriétés mécaniques à celles du matériau de référence.

Dans un deuxième temps, une étude complémentaire est proposée pour mieux comprendre les mécanismes de décomposition de la matrice Elium au sein du composite. Des analyses thermogravimétriques dans des conditions similaires à celles employées pour le recyclage des composites permettent d'évaluer l'avancement de la réaction de décomposition et son énergie d'activation. Finalement, une comparaison de la stabilité thermique de la résine vierge et recyclée est présentée pour compléter les résultats développés dans la première partie de ce chapitre.

Ce chapitre se compose d'un troisième article « Article 3 » intitulé « Recovery and reuse of carbon fibre and acrylic resin from thermoplastic composites used in marine application » soumis pour publication dans le journal « Resources, Conservation & Recycling » et d'un Complément de l'article 3 où les mécanismes de dégradation thermique mis en jeu par la méthode de recyclage par pyrolyse sont étudiés.

## I. Article 3

### **Recovery and reuse of carbon fibre and acrylic resin from thermoplastic composites used in marine application**

*Haithem Bel Haj Frej, Romain Léger, Didier Perrin, Patrick Ienny, Pierre Gérard, Jean-François Devaux*

#### ***Abstract***

The development of new sustainable routes towards better environmental footprint of composites for marine boatbuilding is motivated by the absence of eco-friendly and economically viable recycling techniques to deal with growing end-of-life thermoset boats waste and increasing restrictive legislation. Thermoplastic composites may offer the possibility to recover raw materials from retired parts, which could have a substantial environmental and economic benefit. This study investigates the feasibility of recovery and reuse of both reinforcement and matrix from a carbon fibre reinforced thermoplastic Elium composite. An original pyrolysis process allowed the depolymerisation of the acrylic matrix and recovery of clean carbon fibres and matrix monomer. Distillation was used to purify the monomer from impurities and a recycled Elium resin was synthesized and reused as matrix with long and aligned recycled carbon fibre reinforcement. The study of the morphological and composition differences at fibre scale resulted in concluding that sizing has been decomposed during depolymerisation process and only small traces of polymer were left on fibre surface. Virgin and recycled resin reinforced with carbon fibre laminates were produced by resin infusion. While tensile modulus, strength and strain at break were nearly unchanged, interlaminar shear strength results showed enhanced fibre-matrix interphase bonding. Dynamic mechanical analysis confirmed the good quality of recovered carbon fibres as well as similar virgin and re-polymerised resin properties. The new composite made from both recycled fibre and matrix could be used in the same application field.

#### **Keywords**

Recycling; carbon fibre; thermoplastic composite; mechanical properties

#### ***1. 1. Introduction***

Fibre reinforced thermosets and thermoplastic resins are increasingly used to replace conventional materials in a number of construction, transport, renewable energies and sporting applications. The increasing demand on Fibre Reinforced Polymers (FRP) is explained by numerous advantages such the high strength to weight ratio, corrosion resistance and enhanced stiffness. The worldwide composite market is growing and it is especially the case of Carbon Fibre Reinforced Plastics (CFRP) market segment. The CFRP global demand has reached 129 kt in 2018 and was estimated to reach 142 kt in 2019, which represents around 10% growth [242]. In Europe, the Glass Fibre Reinforced Plastics

(GFRP) production volume trend for 2019 is forecasted to remain stable at 1141 kt, after 10 years of moderate growth. In a recent market review, the glass fibres are used as a reinforcement in over 87% of the total volume of produced composites, compared to just 1.3% for carbon fibres [25]. In the following paragraph, an overview of marine composite history and market growth will be presented. Further, a brief introduction to the boat's end-of-life issues and techniques of composite recycling will be discussed.

*Composites in the marine environment: history, market growth and end-of-life issues*

In marine industry sector, especially boatbuilding, a similar increasing demand trend can be observed. According to recent report from the International Council of Marine Industry Associations (ICOMIA), around 30 million of recreational craft are in ownership across the world, with more than 5 million boats produced in 2017, which represents an increase of 10% compared to previous year [220]. However, it is expected that this market will face a slowdown, as well as other automotive and aerospace industries regarding the world pandemic crisis in the beginning of 2020. During the last six decades, composite boatbuilding sector has proliferated noticeably in particular for high-end applications like defence and transport. Regarding the tremendous technological advancements in composite sciences since the late 70s, composites began to get commercialised in a variety of marine end-users industry like sports and pleasure boats. The latter has been a major consumer of composite materials, with over 80% of pleasure boats in Norway that are made of GFRP [223]. In fact, the use of composites enables 30-40% reduction in overall weight in contrast to aluminium or steel, leading to a number of benefits like lower operating costs, higher fuel consumption efficiency and so reduced greenhouse gas emission [350]. Further advantages of using composites in boatbuilding is the design freedom that is offered to boat architects regarding the possibility of manufacturing complex shaped parts with optimised fibre orientations and alignment to better withstand complex operating loads. Synthetic glass and carbon fibre have been used as reinforcement to unsaturated polyester and vinylester resin in pleasure boat construction over last decades. For more advanced use like large boats and impact critical applications like defence, sports vessels and catamarans, epoxy and vinylester resins are generally used with carbon fibres as reinforcement. These thermosets reinforced composites offer good lifetime cost due to better corrosion resistance and durability, but they present many processing and environmental drawbacks. Indeed, one of the biggest challenges posed by fibre reinforced composites, in particular in marine application, is their end-of-life (EoL) management [270].

Given the estimated high usage of FRP in boatbuilding, and with a boat lifespan of 30-45 years, around 140000 recreational craft are expect to reach their end-of-life every year [225], with over 13000 only in France, which represents more than 5% of annual increase [351]. In the Nordic countries, the number of boats is estimated at about 3 million, of which about 6% are above 40 years old [223]. The increase in marine boat production implies the increase of off-cuts during manufacture and EoL boats issues, which requires efficient waste management routes. Historically, the main waste management options

for composite waste have been landfilling and incineration [250]. Meanwhile, environmental legislation is becoming more and more restrictive. In fact, EU directive on landfill waste (1999/31/EC) reduced the permitted amounts of organic materials in landfills. In addition, the directive on waste incineration (2000/76/EC) restricted the emission of pollutants coming from waste incineration and co-incineration. More recently, the Extended Producer Responsibility (EPR), defined as the producer's responsibility for a product is extended to the post-consumer stage of a product life cycle, included pleasure and sports boats waste in French market. Therefore, EoL solutions for marine composite waste became limited. In addition, the environmental impact of composite waste disposed in landfills or illegally drowned in sea water is accelerating the urgency to reach environmentally viable routes to firstly deal with existing increasing composite waste from EoL boats, and secondly to find a way of designing new sustainable and valuable FRP vessels. In a recent study, it was found that landfilling and incineration of composite waste have nearly similar impact on climate change, fossil resources, ecosystem quality and human health [352]. As a consequence, waste management of composites in the industry will be impacted as composite producers will need to look for alternative ways of processing by creating opportunities to explore novel composite sustainable design and more efficient industrial scale recycling strategies. In this scope, in regards to design alternatives, the marine composite market has witnessed some attempts to introduce novel bio-based and thermoplastic resins, natural fibres and eco-friendly sandwich panels in boat structure manufacturing. But a wide range of mechanical, durability and processability limitations withstand against the development of those methods.

#### *Fibre reinforced plastic boat's end of life*

As for CFRP market, the need to recycle GFRP raises from the increasing EoL large structures as wind turbine blades and marine boats. The actual situation of recycling of EoL marine FRP boats was studied by Eklund [223], Önal et al. [225], Singh et al. [226] and Jayaram et al. [227]. The main recycling system for EoL boats is mechanical crushing. After collection of the boat from the owner and decontamination (removal of hazardous materials, oils, batteries and explosive materials) boats are crushed to an optimal size of around 40 mm. The salvaged small parts are then either burned in furnace and the remaining glass fibres end up as landfill, or co-incinerated to produce energy or used as aggregate in construction field. These techniques are adopted in Nordic countries (Finland, Sweden, Norway and Denmark) and also in France, via the APER, which is the only state approved establishment responsible to collect, dismantle and reduce FRP boats. The use of recyclates from mechanical shredding of FRP boats in a second-end use with other polymer or cement matrix cannot be evaluated separately due to lack of market size information. Other recycling techniques as thermal and chemical recycling use for GFRP recycling from specific FRP boats are not documented.

#### *Fibre reinforced plastics recycling techniques*

The recycling of thermoset composites in general has been the trend in the past two decades regarding the increasing waste flux and costs of raw materials. Recycling techniques could be classified in three main groups depending on the method: Mechanical, thermal and chemical recycling. Firstly, mechanical recycling involves the grinding or milling of FRP waste into progressively smaller sizes to produce fine powder, to be used as fillers, and coarser as fibrous products. The recyclates have a potential valorisation as fillers in injection or compression moulding with thermoplastic polymers, in sheet moulding compounds (SMCs) with thermoset resins and as reinforcement for cement and concrete for civil engineering applications. This technique is mainly used with GFRP not only for its simplicity and technical viability, but also for its efficiency and profitability. In fact, reducing large waste composite structures into usable dimensions is time and energy consuming steps. Added to the expensive required machinery and further transformation processes costs, consideration should be given to the balance of benefits, as virgin glass fibres are more or less cheap products, and short recycled glass fibre aspect ratio possess a relatively low market value. However, this method is less suitable for CFRP waste, as CF surface is harmful during crushing process and may cause attrition of the machinery, increasing then the operational cost and reducing the benefits margin as the mechanical strength of short reclaimed CF is largely altered. In addition, CF in production waste and EoL products still have significant economic residual value. Therefore, limited research and development studies focuses on the recycling of CF by the mechanical process [353,354]. Moreover, thermal recycling processes include combustion, co-incineration, pyrolysis, fluidized bed and molten salt pyrolysis, etc. In those techniques, the FRP is exposed to high temperature in order to decompose the matrix under oxidant or inert atmospheric conditions. The temperature to be used with most of thermal processes for thermosets lies between 450 °C and 700 °C, depending on the matrix thermal properties. The products of thermal processes are generally composed of a solid fraction, which includes reinforcement and fillers, with a potential char formation. The resin matrix is transformed to a gas state, with condensable phase that can be reclaimed in liquid form, and non-condensable light gases. This technique is largely used for CFRP. Depending on processing conditions, i.e. temperature and atmosphere, the quality of reclaimed carbon fibres could be different [257]. Pyrolysis is the most common technique in use at the industrial scale. It has been extensively considered by research studies to develop techniques as the fluidized bed [262], microwave assisted pyrolysis [237] and vapo-thermolysis [355,356]. The third technique for recycling FRP is the chemical recycling, which consists of the use chemical solvent for the degradation and dissolution of polymer matrix and then to reclaim reinforcement. It mainly includes direct solvolysis and supercritical fluid methods. It is known that chemical recycling method allow the recovery of better-quality CF than mechanical or thermal recycling methods, but with high costs and bad environment footprint regarding the use of toxic solvent [357]. Some techniques use supercritical, subcritical, and near-critical conditions (temperature and pressure) for the chemical degradation of the polymer matrix [275]. In this particular conditions, the reclaim of reinforcement can be performed with less hazardous solvent as water and NaCl solution or a mixture of other solvents. Recently, new electrochemical technique using high

voltages fragmentation method to disintegrate polymer matrix from reinforcement has been developed [358]. Despite its better efficiency to reclaim longer and cleaner fibres, the chemical recycling technique is of a limited use in industrial-scale due to expensive required equipment that can resist to high pressure and temperature levels with the presence of corrosive solvents [244].

#### *Recycled carbon fibre market overview*

All these techniques are used to recycle both glass and carbon fibres from production scrap, off-cuts and EoL products. A particular interest is given for carbon fibre reinforced thermoset composite which are of real economic and environmental interest to recycle due to their non-renewable fossil raw components and high energy consumption transformation steps [245,270]. For example, recycled carbon fibres (rCF) from ELG Carbon Fibre's cost is around 40% less than industrial virgin carbon fibre. Some other industrial suppliers announced that their rCF is from 20% to 40% less expensive than virgin carbon fibre (vCF). For Boeing, carbon fibres could be recycled at approximately 70% of the cost to produce vCF by using only around 5% of the required electricity [359]. According to a recent market report, the cost-effectiveness, energy efficiency, lightweight and environmental sustainability are driving the rCF market growth, which is forecasted to reach USD 109 million in 2020, and projected to USD 193 million by 2025. The major composite recycling companies in production at industrial scale are ELG Carbon Fibre (UK), Carbon Conversions (USA), SGL Automotive Carbon Fibres (USA-GE) and Toray Industries (JP) [244].

#### *Positioning of the problem*

The EoL issue is also to take under consideration for CFRP boats, as this material is widely used for advanced defence and sports boats such as cruise sailing yacht. As the market forecast an increase of EoL carbon fibre composite waste from several applications such as aerospace, automotive and sports, it seems necessary to redesign products used in advanced boatbuilding sector for example, especially with no viable industrial scale-recycling route. Therefore, the development of more sustainable materials for marine application is an important on-growing research area. The newly developed reactive methacrylate thermoplastic resin Elium<sup>®</sup> from ARKEMA presents an alternative to thermoset resins currently used in composites for marine structures. It can be processed at room temperature with processing techniques typical of thermosets, like RTM and resin infusion. This thermoplastic resin reinforced by carbon fibres presents good mechanical and durability properties, compared to a carbon fibre reinforced vinyl ester composites [13]. The recyclability potential of Elium resin arises from its micro-molecular structure, mainly composed by methyl methacrylate (MMA) monomer, which could facilitate the recycling of large-scale composite parts by recovering and reusing initially used raw materials [360]. As far as we know, only one previous research has investigated the recycling and reuse of an Elium based composite for wind turbine blades. Four methods were applied by Cousins et al. [278] in order to quantify and demonstrates the ways to recycle large-scale glass fibre-Elium thermoplastic

resin composite parts by recovering and reusing material from a component of a wind turbine blade. The lab-scale recycling techniques used were thermal decomposition of the polymer matrix, mechanical grinding, thermoforming, and chemical dissolution. Preliminary results from mechanical and economic analysis showed a particular good interest of chemical recycling by dissolution among other recycling methods.

Herein, the aim of this study is to demonstrate the advances in the way to recycle an acrylic thermoplastic reinforced carbon fibre composite intended to a marine environment use. CF/Elium panels were produced by resin infusion and then depolymerised. Both reinforcement as well as matrix were recovered at kg-scale and reused to re-manufacture long carbon fibre composites. Pyrolysis technique was employed to depolymerise the matrix and recover both CF and condensed monomer, which was purified to remanufacture recycled Elium resin. In order to study the efficiency of this process, Gas Chromatography analysis were conducted on raw and purified recovered monomer. The performances of recovered constituent materials were evaluated at fibre and composite scales. Thermogravimetric analysis TGA, SEM observations as well as surface tension were performed on virgin CF (vCF) and recycled carbon fibres (rCF). Semi-recycled composites made from rCF and virgin Elium (vElium) and fully recycled composites made from rCF and recycled Elium resin (rElium) were remanufactured by resin infusion and their properties were compared to reference material. Mechanical properties were assessed by tensile, interlaminar shear and dynamic mechanical analysis tests.

## ***1. 2. Materials and methods***

### ***1. 2. 1. Material under investigation***

The material under investigation in this study is an acrylic matrix and carbon fibre reinforced laminate composite. The Elium 188-O resin was kindly supplied by ARKEMA and the reinforcement was a stitched biaxial carbon fabric Cbx600 24K T620 from Sicomin. The Elium 188-O resin is a polymer solution of methyl methacrylate (MMA) monomer and of acrylic copolymers, having a viscosity of 100 cPs and activated by a benzoyl peroxide (BPO) thermal initiator from AkzoNobel. The glass transition temperature given in the product datasheet is about 109 °C. The Non-Crimp balanced biaxial carbon fibre fabric has around 627 g/m<sup>2</sup> of areal weight, with two plies of +45° and -45° fibres directions. The compatibility of the fabric, according to the manufacturer, is for general use like epoxy, polyester and vinylester use. Therefore, no specific sizing for acrylic resin is used. Laminate composites of 4 plies of CF fabric of 450×420 mm<sup>2</sup> were produced by resin infusion method at room temperature. For each ply, fabric weight and dimensions were carefully measured to calculate the apparent areal density, which was found to be around 640.5 g/m<sup>2</sup>. During polymerisation, an exothermic reaction took place characterized by a temperature peak. After demoulding, no special post-curing was performed on infused plate, which were conditioned at 23 °C and 50% RH. The average thickness of the 4 ply infused laminate is around 2.5 mm. Density measurements on a Micromeritics gas pycnometer (AccuPyc 1330

model) with helium gas were then conducted on samples of  $35 \times 12 \times 2.5 \text{ mm}^3$  at room temperature in order to calculate the apparent fibre and matrix volume fraction according to ASTM D317–15 standard. The measurements were conducted on at least three samples. The void volume fraction is deduced from fibre and matrix volume fraction. The fibre volume fraction  $V_f$  (%) is calculated using Equation 3-1 below:

$$V_f = \frac{W_f}{\rho_f \times V_c} \times 100 \quad \text{Equation 3-1}$$

Where  $\rho_f$  is the fibre density ( $1.7 \text{ g/cm}^3$ ),  $V_c$  is the composite volume ( $\text{m}^3$ ) and  $W_f$  is fibre weight (g), calculated using Equation 3-2.

$$W_f = A_w \times N \times L \times l \quad \text{Equation 3-2}$$

Here,  $A_w$  is the fabric areal weight ( $\text{g.m}^{-2}$ ),  $N$  is the number of plies,  $L$  and  $l$  are the composite sample length (m) and width (m) respectively. Equation 3-3 gives then the resin volume fraction  $V_r$  :

$$V_r = \frac{W_c - W_f}{\rho_r \times V_c} \times 100 \quad \text{Equation 3-3}$$

With  $W_c$  is the composite weight (g) and  $\rho_r$  is the resin density ( $\text{g/m}^3$ ). The void volume fraction  $V_p$  is finally calculated using Equation 3-4:

$$V_p = 100 - V_f - V_r \quad \text{Equation 3-4}$$

The results from infused laminates are then presented in Table 3-1.

*Table 3-1: Calculated constituent volume fraction of infused laminates*

Properties	Fibre volume fraction $v_f$	Matrix volume fraction $v_m$	Void volume fraction $v_v$	Fibre weight fraction
Measurement [%]	61.9 (0.53)	36.6 (0.51)	1.5 (0.02)	70.9 (0.39)

Standard deviations are given between parentheses

## **I. 2. 2. Characterisation methods**

### **I. 2. 2. 1 Scanning Electron Microscope**

Scanning electron microscopy can provide more detailed information on the matrix, fibres and fibre/matrix interfaces in the case of composite laminates. A FEI Quanta 200 FEG was used for images acquisition. To do so, polished sections were prepared by casting a polymer in a specimen holder. After

polymerisation, the top surface of the samples was polished and a thin carbon foil was applied using a Balzers CED030 metal coater. Moreover, to observe fibre surface and to perform diameter measurements, a carbon fibre bundle is placed on a conductive carbon adhesive tape. The adhesive tape is then positioned in the top of an aluminium specimen holder.

### **I. 2. 2. 2 Thermogravimetric analysis**

The thermogravimetric analysis (TGA) technique consists in measuring the variation in mass of a sample as a function of time or temperature in order to analyse its thermal decomposition and to determine its thermal degradation (or stability) temperature. The machine used is a Setaram (SETSYS Model). Samples with a mass between 10 and 15 mg are placed in ceramic crucibles. The purge is carried out with a nitrogen flow of 40 mL/min. The measurement protocol consisted first of all of stabilization for 30 minutes at 30 °C followed by a temperature ramp between 30 and 900 °C at different heating rates: 2, 5, 10 and 20 °C/minutes.

### **I. 2. 2. 3 Mechanical tensile test**

Axial tensile test specimens were machined from the infused plates using a water-cooled diamond saw. 250×25×2.5 mm<sup>3</sup> specimens were cut from the composite panels and 50×25×2 mm<sup>3</sup> aluminium tabs were bonded at each specimen ends using Loctite Super Glue 3 commercial adhesive. Regarding the limited dimensions of recycled carbon fibre fabric, tensile specimens of semi-recycled and full recycled composites were cut to the half of nominal tensile specimen dimension and therefore they were 125 mm length and 12.5 mm width. The aluminium tabs were also half dimensions (25×12.5×2 mm<sup>3</sup>). Verification of the suitability of this sample geometry change with reference material will be presented in results and discussion section. Prior to testing, all samples were kept at testing room temperature and relative humidity (RH), which were 25 °C and 50% RH, respectively. All tests were performed at a crosshead speed of 1 mm/min according to ISO 527-4 standard requirements on an MTS Criterion C45.105 tensile machine equipped with a 100 kN load cell. The in-plane strain tensor was evaluated using full-field Digital Image Correlation (DIC) on initially painted and speckled samples. Using a LabVIEW software, simultaneous images and load data are recorded from the tensile machine. Further image analysis was performed using an in-house image correlation software in order to extract deformation data and thus mechanical properties of the materials.

### **I. 2. 2. 4 Interlaminar Shear Strength ILSS**

The short-beam test method was used to monitor the quality of fibre/resin bond in the interphase area by mean of failure resistance calculations and failure modes observations according to ASTM D2344 / D2344M standard. For this test, specimens were cut from 5 mm thick laminates (8 plies of carbon fibre fabrics). The aim is to obtain a span length of around 20 mm. The load was applied at 1 mm/minute on load cell of 10 kN and an accuracy of 0.1 N on a Zwick-Roell testing machine (model Z010/TH). The apparent interlaminar shear strength  $\tau$ , expressed in MPa, is calculated using the following equation:

$$\tau = \frac{3}{4} \times \frac{P_m}{b \times h} \quad \text{Equation 3-5}$$

where:  $P_m$  is the maximum load observed during the test (N),  $b$  and  $h$  are the measured width and thickness (mm), respectively.

### **I. 2. 2. 5 Dynamic Mechanical Analysis**

DMA tests were conducted in order to study the temperature effect on composite and neat resin specimens having dimensions of  $80 \times 10 \times 2.5 \text{ mm}^3$  and  $80 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ , respectively. The dual cantilever beam testing mode is used accordingly to ASTM D5418-15 on a METRAVIB DMA50 machine with a free span length of 27 mm on each side. The tested specimens were machined from infused plates in the longitudinal direction of the fibres using a water-cooled circular diamond saw. Tests to ensure the linearity of the response were previously conducted at different sollicitation frequencies and dynamic displacements. A 5 Hz frequency, 10  $\mu\text{m}$  dynamic strain amplitude and temperature range from 40 to 160 °C at a heating rate of 3 °C/min test parameters were finally chosen. The storage modulus, loss modulus and loss factor data were directly collected from testing machine.

## ***I. 3. Results and discussion***

### ***I. 3. 1. Composite pyrolysis***

The aim of this section is to describe the depolymerisation method developed by ARKEMA in order to recover clean CF as well as the Elium monomer as recycled products. The depolymerisation tests were performed at ARKEMA's laboratory (CRRA, France).

#### **I. 3. 1. 1 Composite sample preparation and reactor description**

In order to optimise the filling of the reactor regarding its volumetric capacity and dimensional restrictions, three types of discs were machined from infused plates: Flat discs of 142 mm and 137 mm diameter and drilled discs of 137 mm diameter with a 10 mm hole in the centre. Six discs were cut from each infused plate using a water jet machine as presented in Figure 3-1.a. The obtained discs are then dried for 24 hours in an oven at 40 °C in order to eliminate remaining water absorbed by the material (Figure 3-1.b) and then stored at room temperature.

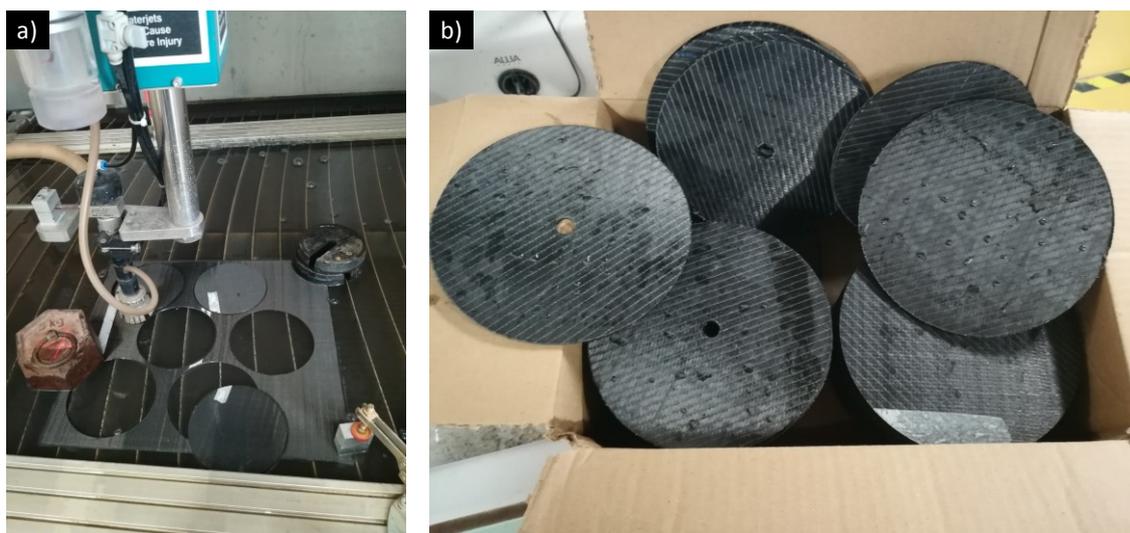


Figure 3-1: Water jet cutting machine (a) and discs cut with the desired diameter (b)

The overview picture of pyrolysis apparatus is presented in Figure 3-2.a. A 4.5 L stainless steel cylindrical reactor (Figure 3-2.b) is equipped with electrical resistances fixed on its outer surface and is covered with a heat insulator cover to minimize heat dissipation. The reactor is equipped with several thermocouples in order to measure temperature at different locations, including the centre of the reactor and then to regulate the heat according to the temperature set point via a regulator. All the sensors and valves are directly related to a central command, from where the full program of the depolymerisation process steps and its parameters can be defined. The gas phase of the reactor is connected to a liquid receiving flask via an insulated and cooled condenser at 5 °C.

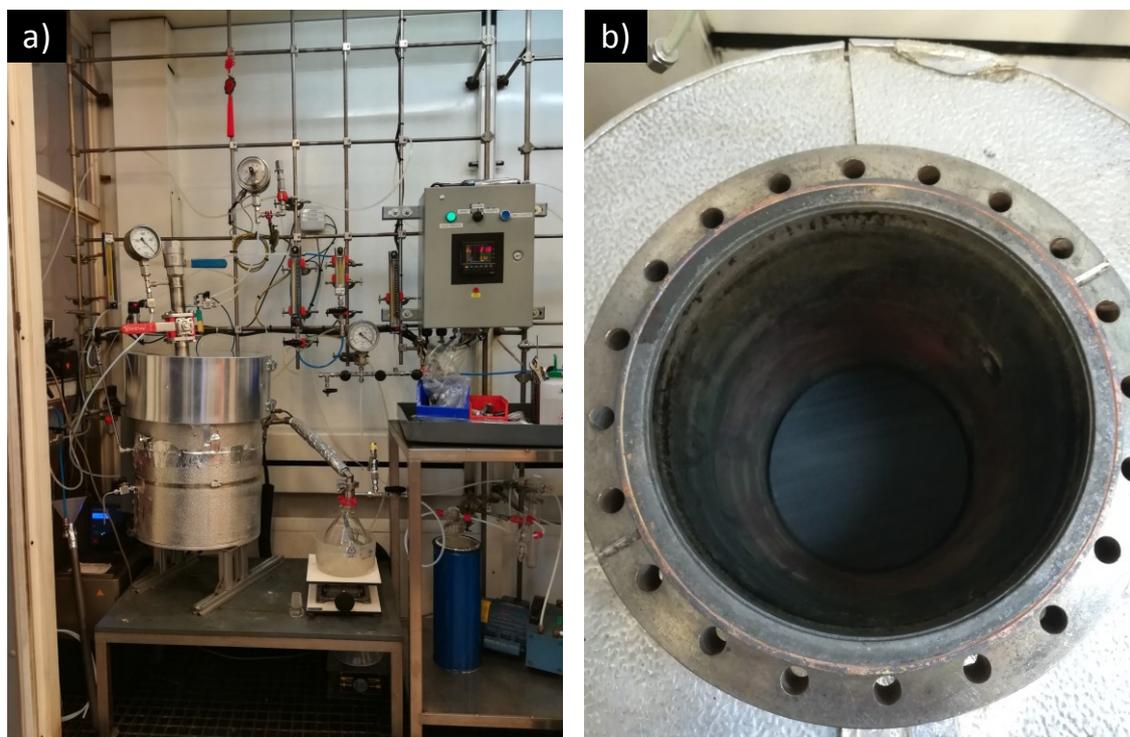


Figure 3-2: Reactor overview (a), filling the bottom of the reactor (b)

Around 30 discs are stacked one by one until reaching a level where discs are inserted around the central thermocouple. The filled final weight of composite is hence around 1500 g.

### I. 3. 1. 2 Details and outputs of depolymerisation process

Once the reactor is filled with composite discs, the heat insulator cover is installed and the upper reactor part is tightened firmly with bolts. After purging the reactor with nitrogen, the reactor is heated for more than 4 hours at different temperature levels around 350-450 °C. Condensed vapours are progressively recovered in the liquid receiver flask while depolymerisation proceeds. The recovered monomer liquid is then stabilised using hydroquinone as a polymerisation inhibitor. Once the reactor has reached room temperature, the reclaimed carbon fibre residue was collected in the reactor.

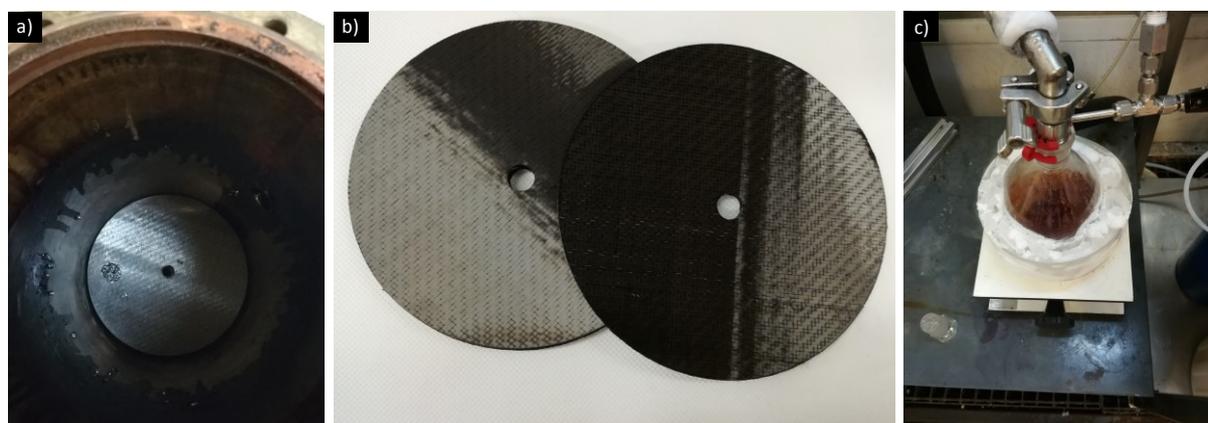
*Table 3-2 : Depolymerisation process results*

Depolymerisation run	Introduced composite weight [g]	Reclaimed carbon fibre weight [g]	Reclaimed crude MMA weight [g]	Solid residue fraction [% vs initial composite weight]		Liquid residue fraction [% vs initial composite weight]	Material balance [%]
1	1577	1137	394	72.1		25.0	97.1
2	1634	1177	428	72.1		26.2	98.2
Total	3211	2314	822	<i>Average</i>	72.1	25.6	97.7

Two depolymerisations were conducted on the CF / Elium 188-O composite in order to recover sufficient monomer quantity for further tests. The experimental details about both depolymerisations in terms of weight of recovered fibres and crude MMA monomer are given in Table 3-2. Both depolymerisation test results are superimposable, particularly for the solid residue fraction which represents 72.1 % of initially introduced composite weight. The average results of the material balance before and after depolymerisation is 97.7 %. The loss of material is due to non-condensable gases (estimated to be between 0.3 and 1.2%) and residual oily liquids which remain stuck to the reactor interior wall and condenser pipe.

The reclaimed carbon fibres discs and crude MMA pictures are presented in Figure 3-3.a and Figure 3-3.b. The main advantage of static heating is that the initial length and orientations of fibres are not modified during the pyrolysis; so no further textile or alignment processes are needed. In order to qualitatively evaluate the efficiency of the pyrolysis process at the top and middle of the reactor, the mass of two discs was recorded before and after depolymerisation. It was found that the solid residue fraction in the top of the reactor was slightly higher than the middle region (72.0% compared to 70.8%, respectively), which is likely due gradient of temperature in the reactor due to thermal transfer. It is noteworthy to mention that we visually observed the total degradation of stitching polyester fibre that was initially present in the CF fabric with an areal weight of 9 g/m<sup>2</sup>. The major visual differences between virgin and recycled carbon fibre fabric is their aspect as the recycled discs are more rigid and compacted and with a brilliant surface.

The reclaimed crude liquid had yellow-orange colour as presented by Figure 3-3.c. As the Elium 188-O is mainly formed by MMA monomer (more than 70% according to the safety data sheet), an analogy with the thermal degradation of PMMA under inert atmosphere can be proposed. Many works have treated the pyrolysis of PMMA under inert atmosphere and found that it depolymerises by releasing the methyl methacrylate monomer (MMA) with excellent chemical yield. Ferriol et al. described that thermal degradation of PMMA occurs by a chain radical mechanism initiated by four different initiation steps depending on end chains nature, defects in the chain and random scission [361]. A study of the thermal decomposition of Elium resin (grade 150) was recently published by Raponi et al. [299] in which TGA were conducted on resin samples with different initiator contents. A three steps degradation mechanism was adopted to explain the thermal decomposition of Elium 150 resin and temperature intervals were given to each step. The works of Cousins et al. [278] also describes pyrolysis of Elium resin in TGA study leading to conclude that the acrylic matrix system is advantageous in the case of pyrolysis of large-scale composite parts as wind turbine blades. In a recent study, the depolymerisation of PMMA was investigated using thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry (TGA-MS) method. Authors reported that the degradation was initiated by homolytic scission of a methoxycarbonyl side group by a random scission degradation. During the degradation process, a number of small radicals can be formed via disproportionation, and they cannot be depolymerised efficiently thus giving rise to the generation of by-products. The degradation temperature, initial molecular weight and the presence of oxygen may be also responsible of the generation of by-products during polymer degradation [362].



*Figure 3-3: Recycled carbon fibre inside the reactor (a), after extraction from the reactor (b); Recovered liquid crude MMA monomer (c)*

### **I. 3. 1. 3 Chromatography of reclaimed substance (MMA), distillation technique**

As reported in literature [363], crude MMA obtained by PMMA depolymerisation contains many by-products. Analysis of the reclaimed liquid of present study was performed by gas chromatography with flame ionization detection. Quantification of MMA content in crude MMA using an internal standard

was found to be 77% and 72% for respectively first and second depolymerisation tests. Main identified by-products are methyl isobutyrate, ethyl acrylate, methyl acrylate, methacrylic acid and methanol. Many heavier compounds are detected by GC, but have not been identified. Table 3-3 represents a quantitative summary of the depolymerisation products of both test runs. By taking into account the weight of crude MMA that has been recovered and its purity, we calculated that 19 g of MMA is recovered per 100 g of composite in both trials meaning identical yields in MMA. In the second trial more liquid was recovered, but MMA purity was slightly lower because more heavy impurities were collected than in first trial.

*Table 3-3 : Quantitative summary of two depolymerisations MMA and by-products*

	Depolymerisation 1	Depolymerisation 2
MMA purity (%) (with internal standard)	77	72
MMA (% area)	82	78
Methanol (% area)	1.8	1.8
Methyl acrylate (% area)	0.11	0.12
Methyl propanoate (% area)	0.06	0.08
Ethyl acrylate (% area)	0.15	0.15
Methacrylic acid (% area)	0.06	0.08
MMA weight / composite weight [%]	19	19

Crude MMA from both depolymerisation trials was then distilled in a packed distillation column with reflux head presented in Figure 3-4.a. From 703 g of crude MMA at 75% purity, 385 g of MMA with 99.5% GC purity was recovered. A picture of crude MMA before distillation and MMA with high purity is given by Figure 3-4.b.

The purified recycled MMA monomer was formulated by ARKEMA (GRL, France) to finally obtain around 500 g of recycled Elium 188-O resin (denoted here rElium) as presented in Figure 3-4.c. This quantity of rElium was then used to cast neat resin samples and composite plates by resin infusion method.



Figure 3-4: (a) Used vacuum distillation setup, (b) distillation input liquid (dark) and distillate (transparent) and (c) Recycled Elium 188-O (rElium) resin obtained from polymerisation of recycled MMA

### I. 3. 2. Composite remanufacturing processes

Reclaimed carbon fibres from depolymerisation have conserved their original length and orientation during the process. The recycling method allowed the recovering of 72.1% of initial introduced composite weight. While manufacturing the composite panels it was found that fibre weight fraction average from all cut plates was 70.9% (0.38). The difference may be simply related to a residual polymer on fibre surface or between adjacent fibres or stacked fabric plies. As the re-polymerised Elium resin quantity was limited (around 480 g), an optimisation in resin infusion lay-up was mandatory to reinfuse rCF / rElium totally recycled composite

#### I. 3. 2. 1 Optimisation of infusion technique for rCF discs

As rCF fabric geometry is predefined as circular geometry, the infusion layup was adapted in order to insure full wettability and minimum resin consumption. Major changes between vCF infusion and rCF infusion is the diameter of both infusion pipe and spiral as well as the presence of peel ply at the top and bottom of the rCF fabric as presented in Figure 3-5. In fact, first attempts of rCF resin infusion revealed that the bottom surface of infused rCF/Elium discs had some dry spots. This was related to the high rigidity and so low compaction ability of the rCF fabric. When vacuum is applied during resin infusion, more compaction leads to difficulties of the resin to reach some points at the bottom surface compared to top surface, where the peel ply and a flow mesh are present. Several tests were conducted to optimise both infused plate surface and general wettability. The final solution adopted is the use of peel ply at the level of the bottom surface i.e. between glass plate and rCF fabric layers. This lead to a slight increase in final infused disc thickness compared to the initial thickness of composite plates before depolymerisation. This additional thickness of about 0.25 mm is directly related to the surface roughness due to the peel ply. One can remark from Figure 3-5.b that the flow mesh disposition was also adopted

to the circular geometry of rCF fabric to guarantee the quality of the laminate without internal weld lines.

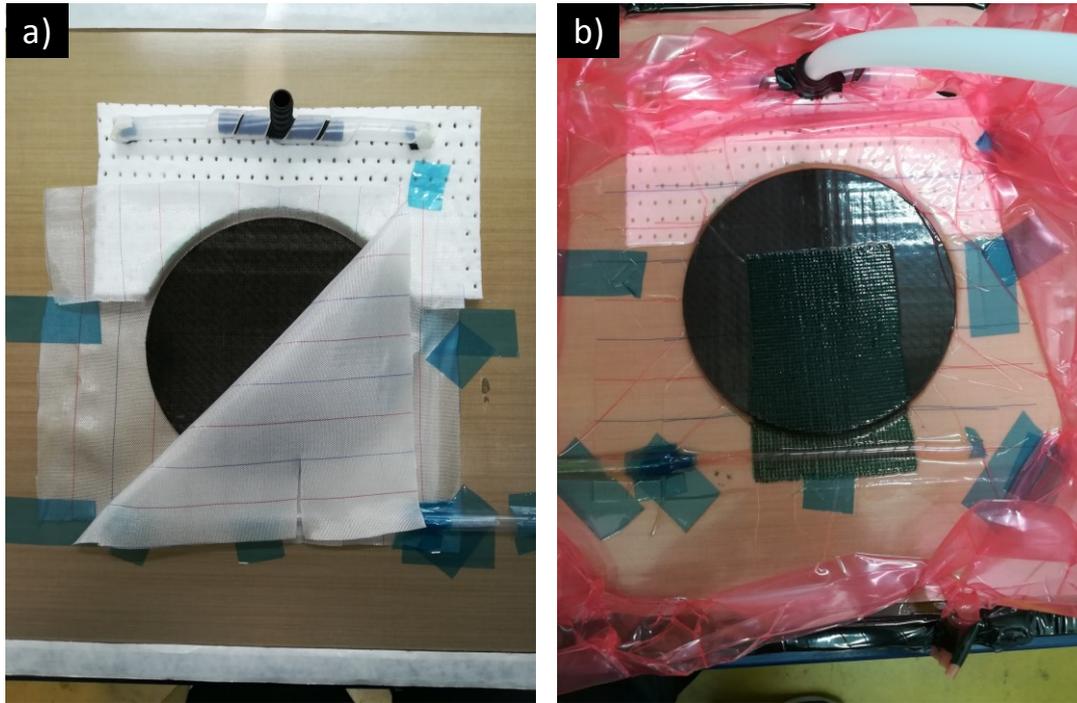


Figure 3-5 : rCF/Elium resin infusion layout to optimise the process for circular fabric geometries (left) and infused composite disc (right)

Scanning Electron microscope and calculations of the components volume fractions were also performed in order to qualify the effect of using peel ply fabric on both top and bottom sides of rCF/Elium composites. To do so, two configurations of rCF/Elium composite discs were manufactured; the first with only peel ply and flow mesh on top side (standard method) and the second with peel ply fabric on top and bottom sides. Results from SEM imaging showed, when using peel ply on both top and bottom faces, a significant decrease in apparent voids at a cross polished section as presented by Figure 3-6. It is also worth noting that voids present in the microstructure were principally regrouped at the level of inter-ply matrix rich region.

Table 3-4: Constituent's volume fractions calculated to optimise the resin infusion layout for rCF discs

	Fibre volume fraction $v_f$ [%]	Matrix volume fraction $v_m$ [%]	Void volume fraction $v_v$ [%]	Fibre weight fraction [%]
CF/Elium (reference)	61.9	36.6	1.5	70.9
rCF/Elium (1 peel ply)	57.3	39.3	3.4	66.7
rCF/Elium (2 peel plies)	56.1	42.4	1.5	66.1

These findings were confirmed by calculations of the components volume fractions using the Helium pycnometer and Equation 3-1-Equation 3-4 as presented in Table 3-4. An explanation of this significant differences in fibre volume fraction will be given in next section.

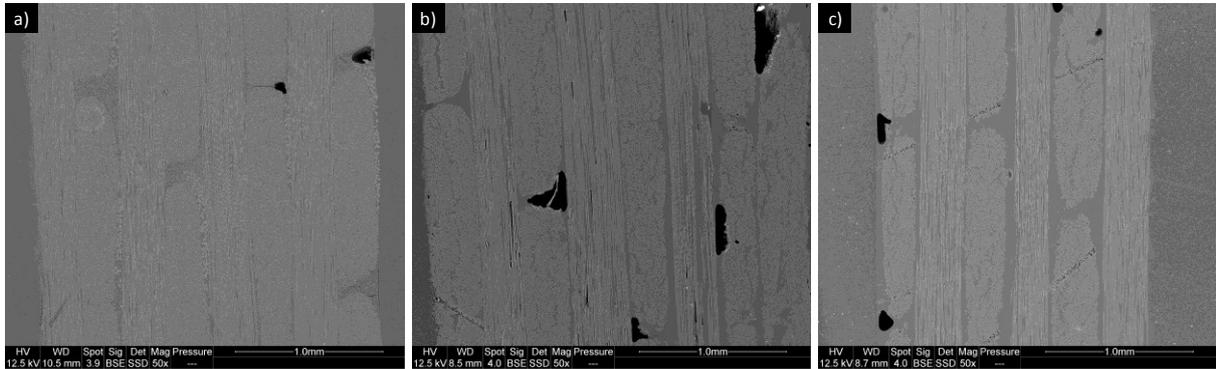


Figure 3-6: SEM images with identical scale of polished section from : a) reference CF/Elium, b) rCF/vElium with peel ply on top side and c) rCF/vElium with peel ply at both top and bottom sides

### I. 3. 2. 2 Manufacturing of recycled composites

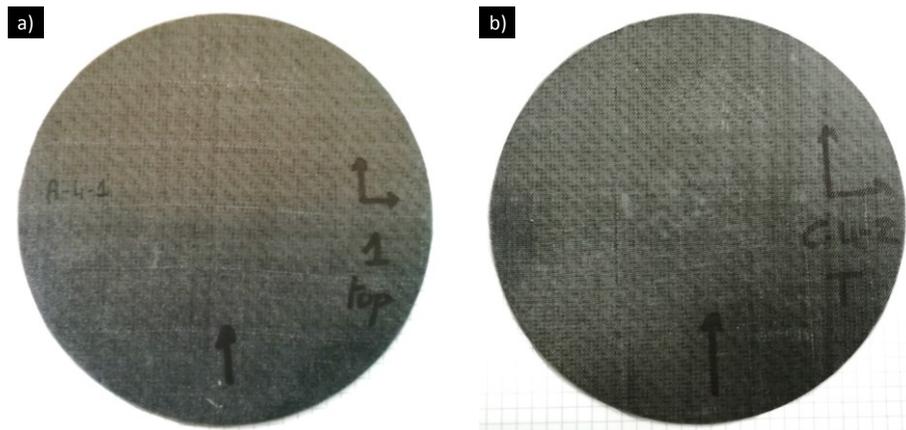


Figure 3-7: Infused rCF discs : a) with virgin Elium resin and b) with recycled Elium resin

Recycled composite discs were manufactured by infusion technique as explained above. A total of three discs were infused for semi-recycled (rCF/Elium) and full-recycled (rCF/rElium) configurations. Two of them with 4 layers of rCF fabric (biaxial fabric) for tensile and DMA test samples. The third plate had 8 layers of rCF fabric and will be used for ILSS test. A picture of a rCF/Elium and rCF/rElium discs are presented in Figure 3-7. It is worth noting that both sides of recycled composite discs had high surface roughness due to the use of the additional peel ply fabric at the bottom face of the infused discs.

Polished sections from composite samples were prepared for SEM observations in order to investigate the quality of fibre/matrix bonding. Samples were cut far from edge regions for reliable observations. Results show a good bonding between fibres and matrix at two different magnitudes (Figure 3-8). In addition, one can remark the good wettability of particularly recycled carbon fibres as the resin correctly impregnated individual fibres. From pictures c, d, e and f related to rCF, one can remark the existence

of resin reach areas inside one CF tow and at the interplay level. This could be related to the compaction difference, as virgin CF fabric were less stiff and a good compaction can be performed. For rCF fabric, the residual polymer on fibre surface lead to stiffer fabric and thus fibre tows are less compactable. In overall, an excess in resin can be distinguished for rCF based composites.

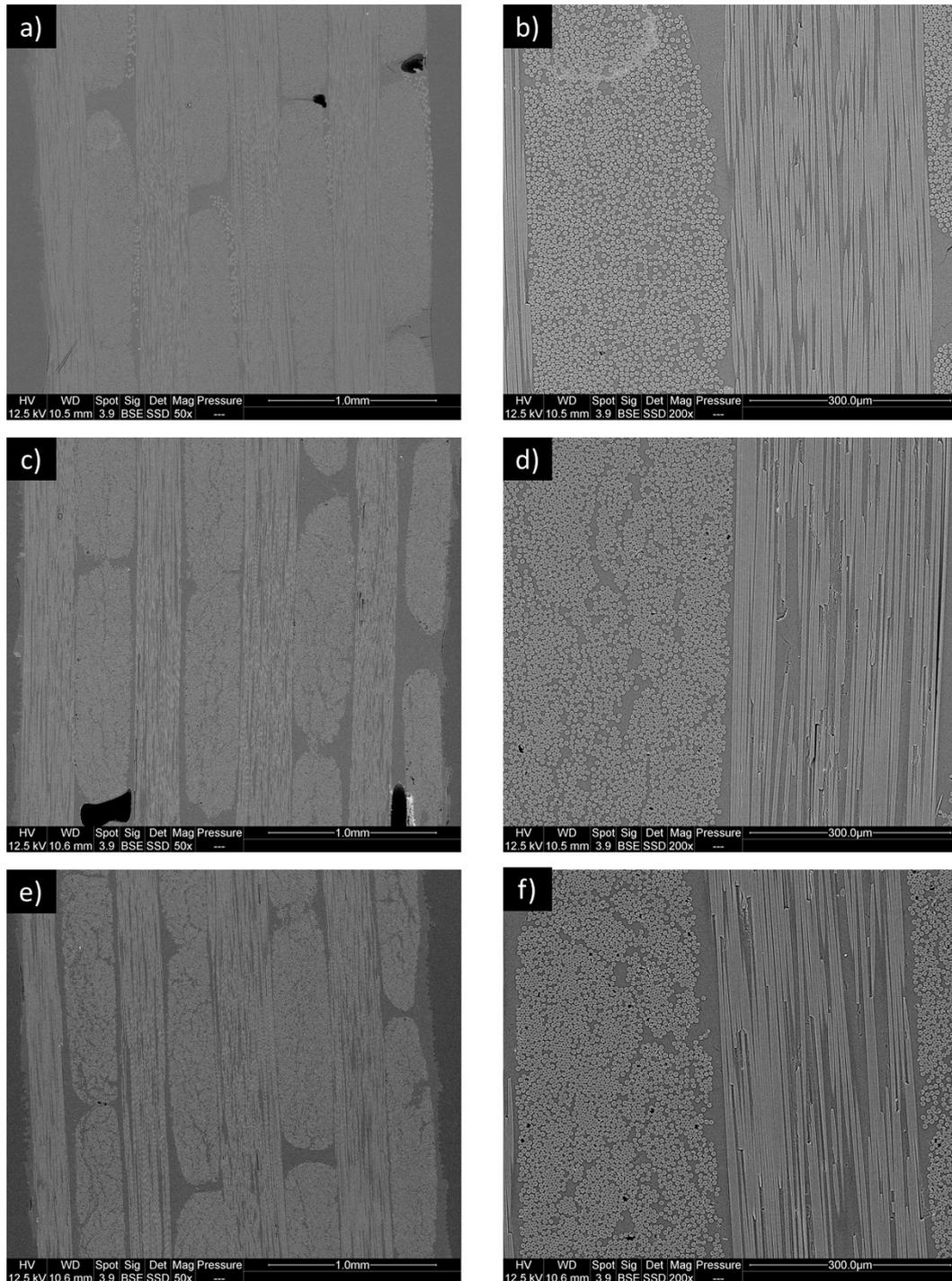


Figure 3-8: SEM pictures showing the microstructure of: reference composite (a and b), rCF/vElium (c and d) and rCF/rElium (e and f)

Samples for density measurements were cut at random emplacement from virgin composite plate as well as semi-recycled and full-recycled discs. Using the above-mentioned standard, fibre and matrix volume fractions were calculated and void volume content was deduced for all studied composites. The measurements were carried out on a total of 6 samples from two different plates for each configuration. Mean results and standard deviation are summarized in Table 3-5.

*Table 3-5: Results of the calculations of constituent's volume and weight fractions and the fabric areal weight*

	Fibre volume fraction $v_f$ [%]	Matrix volume fraction $v_m$ [%]	Void volume fraction $v_v$ [%]	Fibre weight fraction [%]	Fibre areal weight [g.m <sup>2</sup> ]	Density [g.cm <sup>-3</sup> ]
vCF/vElium (reference)	61.9 (0.54)	36.6 (0.51)	1.5 (0.02)	70.9 (0.41)	640.5 (2.66)	1.53
rCF/vElium	54.8 (1.10)	43.6 (1.27)	1.6 (0.16)	66.4 (1.14)	631.4 (4.89)	1.49
rCF/rElium	55.4 (1.12)	42.9 (1.9)	1.7 (0.77)	67.1 (0.38)	628.2 (1.08)	1.50

Standard deviations are given between parentheses

As it was shown by SEM observations, discs with rCF presents higher matrix volume fractions compared to reference material. Subsequently, the difference can be observed on fibre volume fraction, which decreased from around 62% to 55%. It is known that, when a peel ply is used for infusion, an additional thin layer of bulk resin is formed at the surface directly in contact with the peel ply fabric. Furthermore, the total degradation of PET stitching fibre after depolymerisation led to more free volume between carbon fibre tows as it was observed on CF discs after depolymerisation and confirmed by areal weight measurements. In fact, the difference between areal weight measurements between vCF and rCF is consistent with the fabric manufacturer data, which evaluated the stitching fibre areal weight to 9 g/m<sup>2</sup>. When infused, these free volumes were then filled with the matrix, which would partially lead to matrix rich areas and subsequently higher matrix volume fraction and lower fibre weight fraction compared to the reference composite. It is also worth noting that the void volume fractions are similar either for vCF or rCF composites. This is particularly important when investigating further mechanical properties. Moreover, density measurements on vCF and rCF were found to be very close (1.771 g/cm<sup>3</sup> and 1.781 g/cm<sup>3</sup>, respectively). The same observations were found for vElium and rElium resins with a difference of less than 0.4% (1.177 g/cm<sup>3</sup> compared to 1.182 g/cm<sup>3</sup> for vElium and rElium, respectively).

### **I. 3. 3. Analysis of reclaimed fibres**

#### **I. 3. 3. 1 Thermogravimetric analysis on fibres**

The thermal stability of virgin and recycled carbon fibres was determined by thermogravimetric analysis (TGA). The TG and dTG curves are presented in Figure 3-9 for samples of vCF and rCF at different heating rates: 2, 5 and 10 °C/min. From Figure 3-9.a, it can be noticed that, for each fibre type, the scanning rate had a negligible effect on the material response as the curves are nearly superimposed. Furthermore, when comparing rCF curves to vCF, a major difference can be observed. However, vCF presented a first major weight loss of around 1% between 250 °C and 420 °C, unlike rCF where no weight loss was observed between these two temperatures. These lead to a first assumption that, when depolymerised, carbon fibres have lost the sizing already present on fibre surface. According to fibre description from manufacturer, the sizing amount is 1% to control handleability and adhesion properties. The sizing type is not publically disclosed, but it is known that for a compatibility with epoxy, vinylester and unsaturated polyester resin systems, an organic polymer-based sizing is commonly used. This is consistent with the degradation temperature interval determined from TG curves. Derivative thermogravimetric curves are given in Figure 3-9.b as the rate of material weight changes upon heating. This technique is generally used in order to identify decomposition stages and peaks temperatures which occur close together. For vCF, a significant peak took place at around 347 °C which was related to thermal decomposition of the sizing. Compared to rCF presented by dashed curves, no peak related to weight loss was observed in same temperature interval as dTG curves for vCF which indicates the thermal stability of rCF at this interval. By analysing the curves at higher temperatures, an acceleration of weight loss can be observed starting from around 620 °C indicating the damage of fibres. At all heating rates tested, the total weight loss of both vCF and rCF did not exceed 5% for a heating from 30 to 900 °C under nitrogen. This is in line with previous study by Feih and Mouritz [364] where thermal decomposition of T700 carbon fibres were investigated under nitrogen and air atmospheres. Findings showed the good thermal stability of T700 CF under nitrogen with around 0.8% of weight loss, contrarily to fibre oxidation under air. This similarity of thermal stability at higher temperature between vCF and rCF indicates a satisfactory depolymerisation efficiency at this level.

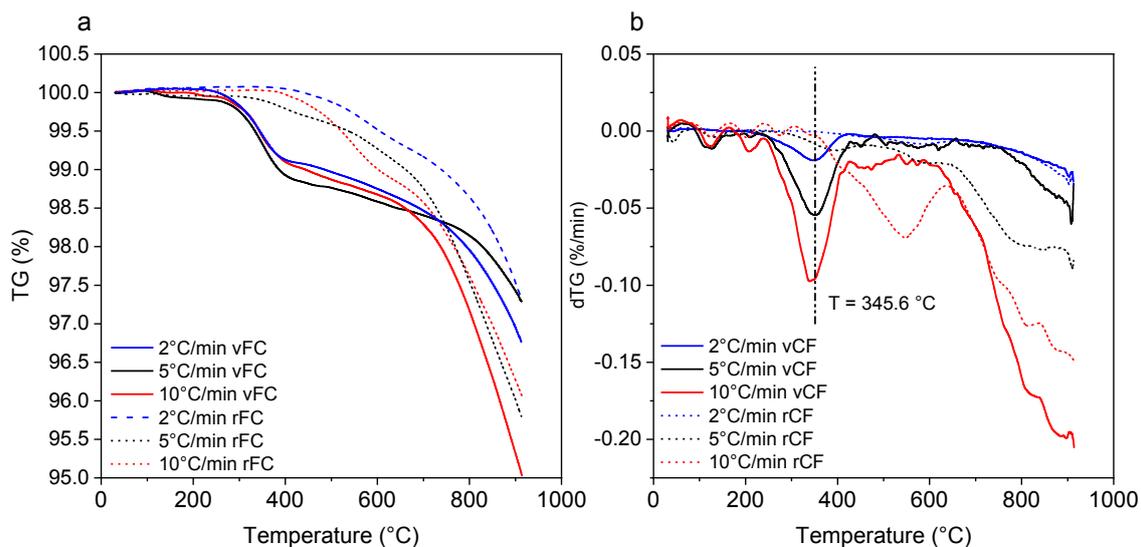


Figure 3-9: Thermogravimetric analysis (TG) and derivative thermogravimetric analysis (dTG) of vCF and rCF at 2, 5 and 10 °C/min scanning rates under nitrogen atmosphere

### I. 3. 3. 2 SEM on carbon fibres

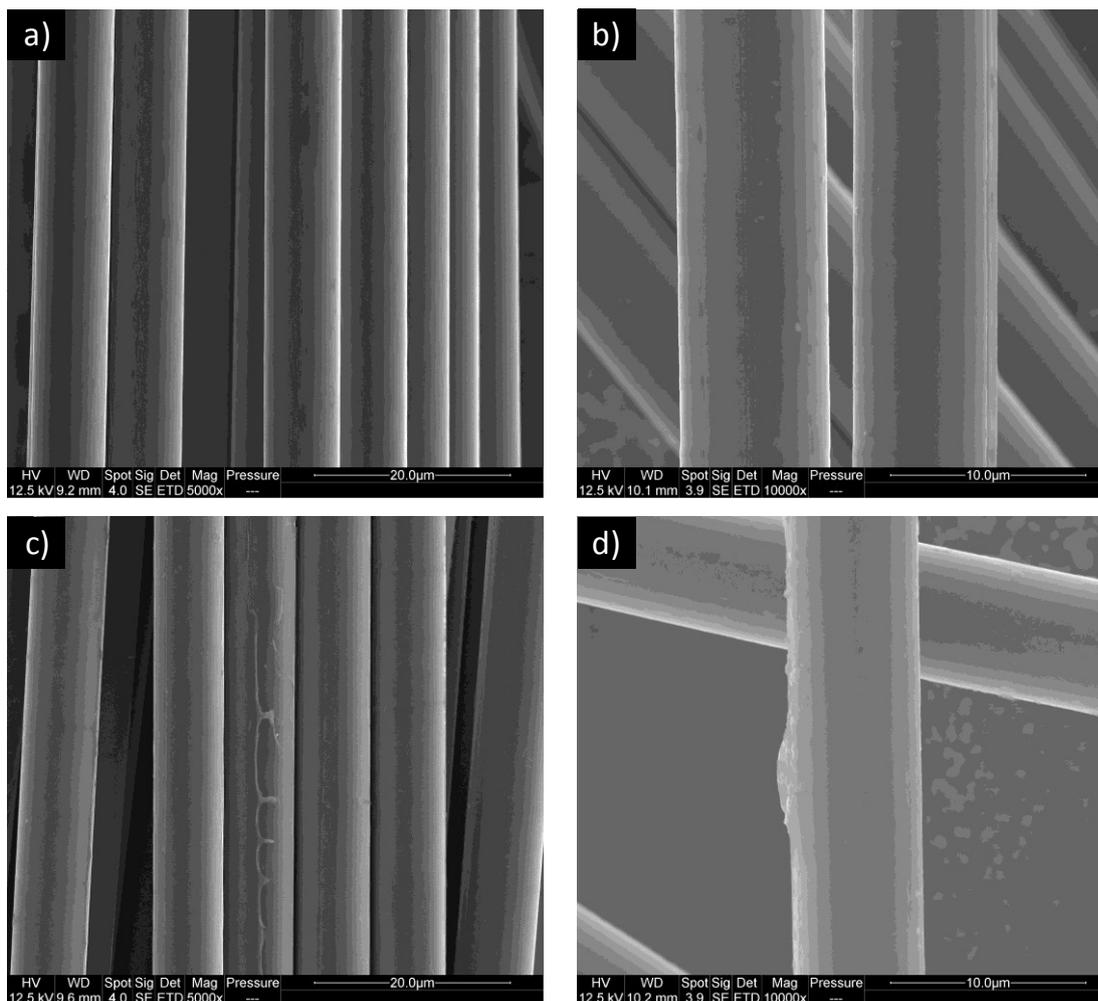


Figure 3-10: SEM images of virgin (a and b) and recovered (c and d) carbon fibres

The reuse of recycled fibres in high-end applications is conditioned by the quality of the recovered fibres. SEM observations on fibre surface and diameter change may lead to some important results. Virgin and recycled carbon fibre surfaces were investigated by SEM and some of the characteristic micrographs are given in Figure 3-10. Images a and b show virgin fibre surface at two different scales. Results show the smooth surfaces of virgin fibres due to the coating of fibre surface by the sizing. For depolymerised fibres, it could be clearly seen that fibres have some residue patches adhered to the surface as shown in image c. Furthermore, the residual polymer is a local phenomenon as it is not coating the whole fibre surface (image d). In fact, they form longitudinal and discontinuous ridges. In order to qualify reliably the diameter loss after depolymerisation step, a large number of measurements was performed on virgin and depolymerized fibres. Diameter measurements on around 30 different vCF and rCF were conducted by SEM and the results are presented as histograms with normal distribution in Figure 3-11. A similar distribution trend can be observed but with a clear different mean values. vCF mean diameter was  $7.48 \mu\text{m}$ , while rCF mean diameter was found around  $6.9 \mu\text{m}$  with a close standard deviation between both measurements. This difference could confirm the TGA findings and hypothesis on sizing decomposition during depolymerisation of composites by pyrolysis process. These results lead to a first estimation of the sizing thickness on carbon fibre surface, which is found to be around  $300 \text{ nm}$  on 30 fibres evaluated from virgin and recycled carbon fibres.

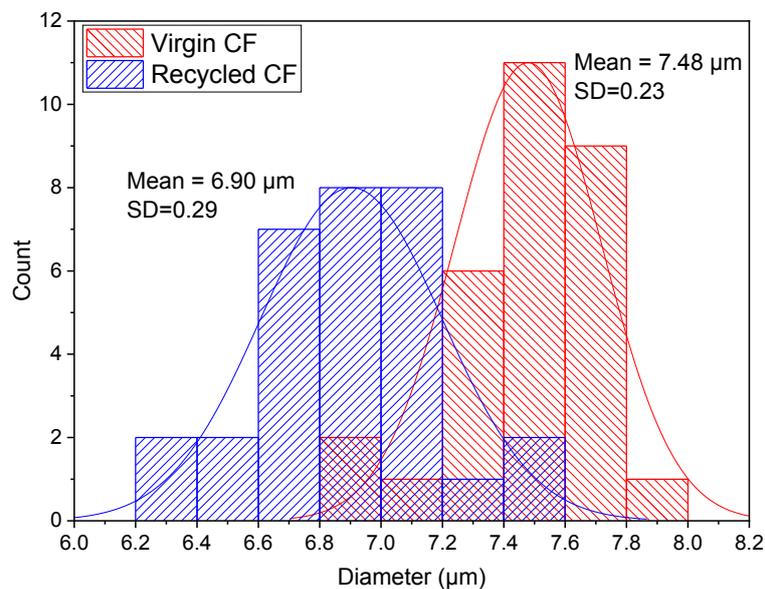


Figure 3-11: vCF and rCF diameter measurements distribution

Further analysis was conducted on carbon fibre surface using SEM coupled to Energy Dispersive X-Ray (EDX) analysis in order to provide elemental identification and quantitative compositional information of virgin and recycled carbon fibre surfaces. Qualitative results, presented in Figure 3-12 showed clean virgin carbon fibre surface with only carbon chemical element on the surface. When residual spots on recycled CF was observed Figure 3-12.b and Figure 3-12.c), the elemental composition was slightly different with the appearance of oxygen element which accounts for around 3% in mass

and some trace of sulphur (less than 0.4%). According to Chiang et al., carbon and oxygen were the most abundant elements at the PAN-based carbon fibre surface, with a considerable amount of nitrogen [365]. Therefore, the existence of oxygen atoms at recycled fibres surface could be linked to the decomposition of the polymer sizing layer from carbon fibre surface. In fact, before adding a specific sizing to protect fibre during textile processing and to provide a chemical link between the fibre surface and matrix, carbon fibre may exhibit an oxidative or non-oxidative surface treatment directly after carbonization step. In particular, carbon fibres used in this study are surface treated to enhance the adhesion properties with resin systems in a process known as oxidation, where oxygen atoms are chemically added to the surface of the fibre to increase the bonding characteristics.

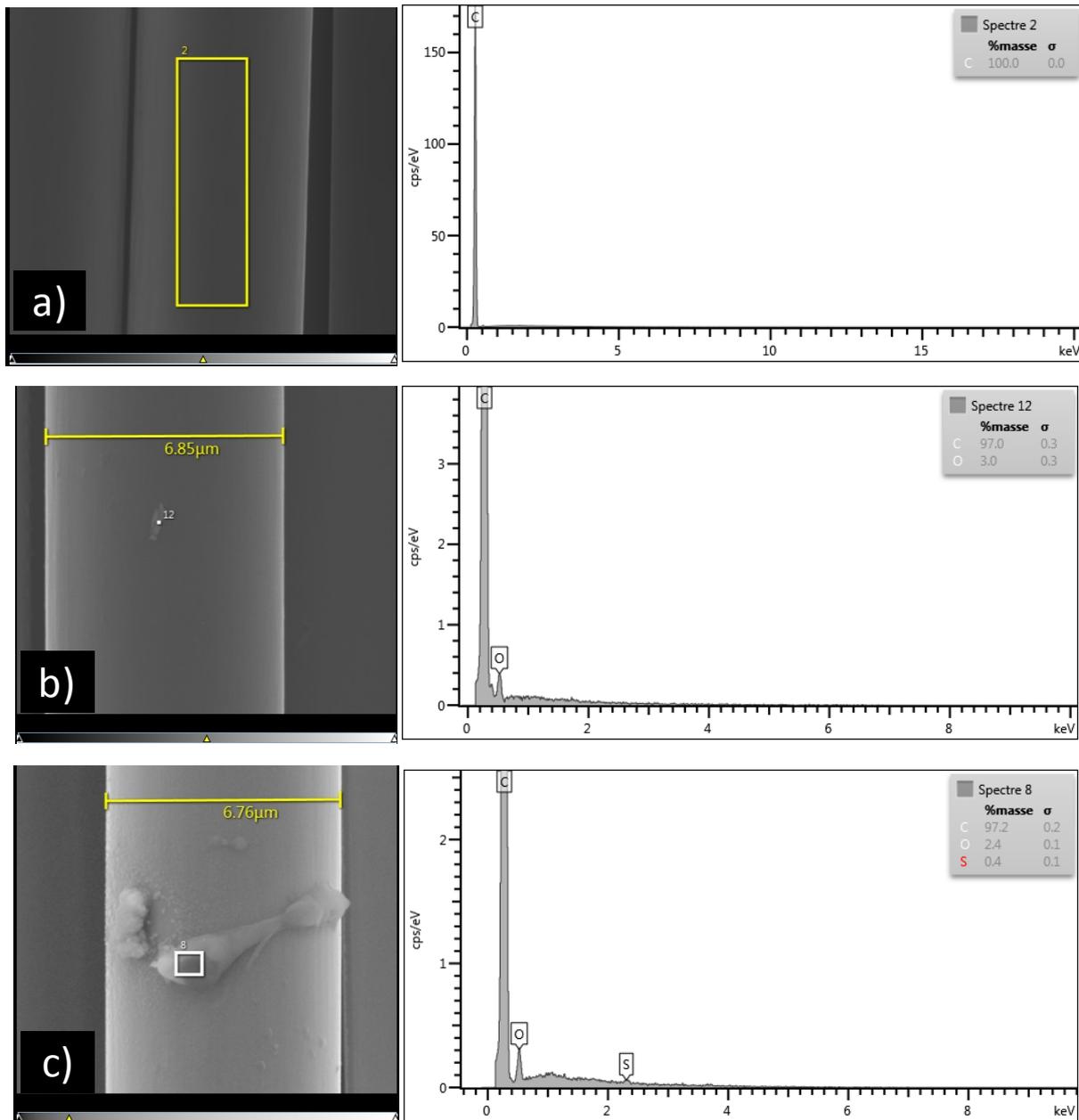


Figure 3-12: SEM images with Energy Dispersive X-Ray (EDX) analysis on vCF surface (a) and residual impurities on rCF surfaces (b and c)

### I. 3. 4. Analysis and results at composite scale

#### I. 3. 4. 1 Tensile test

In order to assess mechanical properties and eventual effect of carbon fibre and matrix recovery and reuse, tensile tests were conducted at composite scale on both reference virgin material, semi recycled and fully recycled composites. As it was mentioned above, the limitation of reactor dimensions made it impossible to conduct tensile test on  $250 \times 25$  mm<sup>2</sup> rCF/Elgium samples as recommended by ISO 527-4 standard. A possible solution was to carry out tensile tests with smaller samples. Therefore, we proposed here samples with the half of nominal dimensions. In order to depict possible differences in mechanical behaviour of scale different samples, tests were conducted in the longitudinal fibre direction on at least 5 samples until failure. Relative stress-strain curves are given by Figure 3-13.a and Figure 3-13.b.

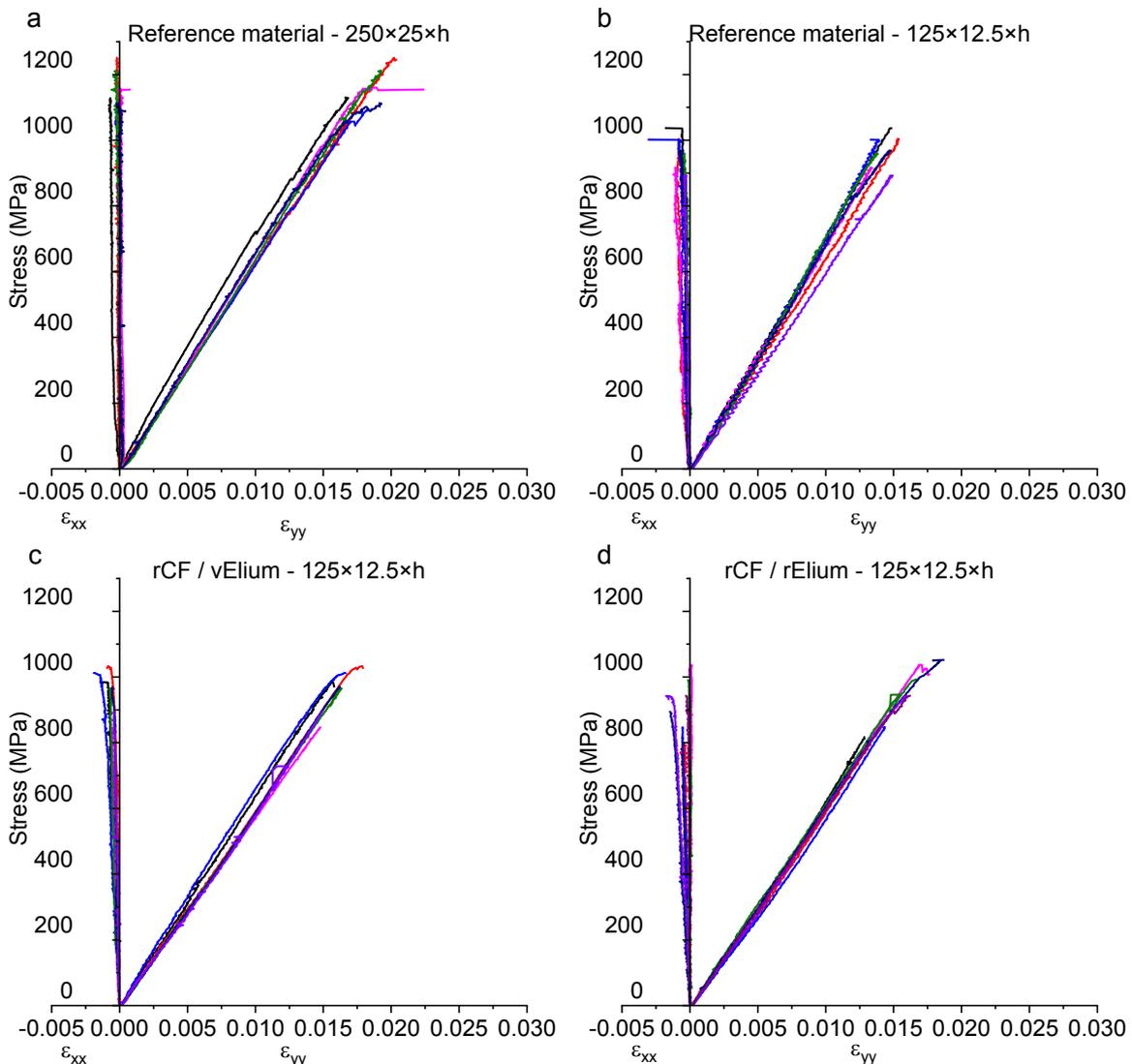
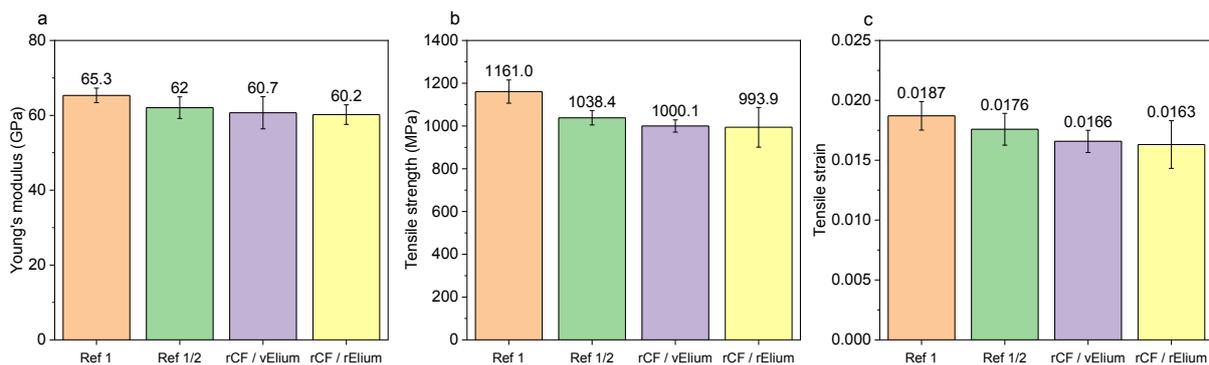


Figure 3-13: Uniaxial quasi-static tensile stress-strain curves of  $0^\circ/90^\circ$  specimens of: (a) reference  $250 \times 25$  samples, (b) reference  $125 \times 12.5$  samples, (c) rCF/vElgium and (d) rCF/rElgium

In each graph, both longitudinal  $\epsilon_{yy}$  and transverse  $\epsilon_{xx}$  curves are presented from all tested specimens. Similar rigid and brittle behaviour can be described for both large and small samples in the longitudinal direction, where stress strain curves are linear until breaking. Furthermore, the use of a balanced CF biaxial fabric gives an explanation of the high transverse modulus compared to longitudinal one. However, a slight difference consisting of particularly a reduction of tensile strength and tensile strain at breaking can be spotted from Figure 3-13 and Figure 3-14. Young's modulus, evaluated in the strain interval of 0.05 – 0.25% using linear regression, decreased of around 5% from 65.3 GPa (Ref 1 for reference material with  $250 \times 25 \times h$  samples) to 62 GPa (Ref 1/2 for reference material with  $125 \times 12.5 \times h$  samples), whilst tensile ultimate stress data revealed relatively more significant decrease of around 10% from reference value. This drop is related to weak edge fibre tows caused by machining step which causes premature failure and subsequently the debonding of aluminium tabs. The same trend was therefore also observed in the case of ultimate tensile strain between large and small samples. On the other hand, a similar Poisson's ratio was calculated for both sample geometries. Consequently, all differences in calculated properties between large and small composite samples were thus considered acceptable for further investigations in this work using small samples.



*Figure 3-14: Tensile Young modulus (a), ultimate tensile strength (b) and relative tensile strain at breaking (c) obtained by longitudinal tensile test on reference, semi-recycled and fully-recycled composites*

As it is presented by stress-strain curves in Figure 3-13.c and Figure 3-13.d, the behaviour of semi-recycled (rCF/vElium) and fully recycled (rCF/rElium) is similar to that of the control material. An elastic and brittle behaviour is characterised by the linearity of the stress-strain curve until breaking. A set of at least 6 samples with aluminium tabs were tested for each case. The Young's modulus calculated for semi-recycled and fully recycled composites were 60.7 GPa and 60.2 GPa respectively, which represents 2.1% and 2.9% of decrease compared to initial reference composite. Regarding ultimate tensile stress and strain, the decrease was also statistically slight and within the standard deviation range (Figure 3-14). As load direction and fibre direction are superimposed in the case of axial tensile test, the results are known to be fibre-dependant. Therefore, an evidence can be obtained about the good quality of reclaimed CF by pyrolysis method under nitrogen atmosphere.

### I. 3. 4. 2 Interlaminar shear strength ILSS

In order to go further in the comparison of reference material compared to semi-recycled and full recycled composites, interlaminar shear strength test (also known as short beam test) was performed on a 5 mm thick (8 plies) composites. The span length of 21 mm was fixed with reference to sample thickness, which was found to be 5.15 mm and 5.26 mm for reference and recycled composites, respectively. Sample length and width were then 30 mm and 10 mm as recommended by the ASTM D2344 standard. The load-displacement curves of eight samples from each material are presented in Figure 3-15. As it is known from test standard, the ILSS is commonly calculated from the first apparent discontinuity and drop in the load-displacement curve using Equation 3-5. The acceptance of the test is directly related to the failure mode, which has to be only interlaminar failure mechanisms. As we deal with highly heterogeneous materials, other failure modes could take place like tension and compression failure. Moreover, the failure modes strongly lie on fibre / matrix interface quality and bonding stiffness. It is clear from Figure 3-15.a that, for reference material, degradation mechanism other than interlaminar shear one have occurred as the drop of the load-displacement curve is not instantaneous. However, when measurement reproducibility is taken into account, an interlaminar shear strength value can be attributed to reference composite samples. With regards to rCF based composites, around all samples seems to exhibit an interlaminar failure. A single or multiple sharp step drop in load-displacement curve confirm the fact that interlaminar shear failure is occurring rather than tensile or compression failure [366]. In addition, we performed calculations to ensure that at this load, the shear strength did not exceed bending strength. Nevertheless, the ILSS results from reference material samples should be taken with caution. As it is for reference material curves, Figure 3-15.b and Figure 3-15.c show a good data reproducibility and many behaviour similarities. However, semi-recycled samples showed a clear drop in the curve after reaching a maximum load at 0.65 mm displacement, while full recycled samples showed a first slight drop at 0.5 mm followed by an increasing load until failure, which occurred at around 0.8 mm displacement. Another difference is maximum load level, which is significantly higher for rCF based composites compared to reference composite which leads to a subsequent higher interlaminar shear strength. This latter passed from 18.7 MPa to 28.4 MPa by substituting virgin fibre by recycled fibres, which represents around 35% increase. For full recycled composite, the increase rate is around 30% as presented in Figure 3-16. A plausible explanation of this behaviour difference is attributed to fibre/matrix compatibility. In fact, as mentioned before, the virgin carbon fibre used in this study does not have a specific sizing or surface treatment to application with acrylic matrix systems. This may conduct to a poor fibre/matrix bonding as most likely the sizing on carbon fibre is being partially dissolved in the acrylic resin during infusion and before complete polymerisation, as proposed by Hendlmeier et al. [167]. In contrast, an interlaminar failure could indicate the presence of a good fibre/matrix interface bonding as found when rCF are used with either virgin or recycled matrix. Therefore, as the decomposition of fibre sizing using depolymerisation was highlighted by TGA and

diameter measurements using SEM, one can suppose that Elium acrylic resin system is more likely to be compatible with desized carbon fibre. This issue must be understood before considering the finding for future work, particularly because of the possible influence of residual polymer on rCF surface to this enhanced bonding.

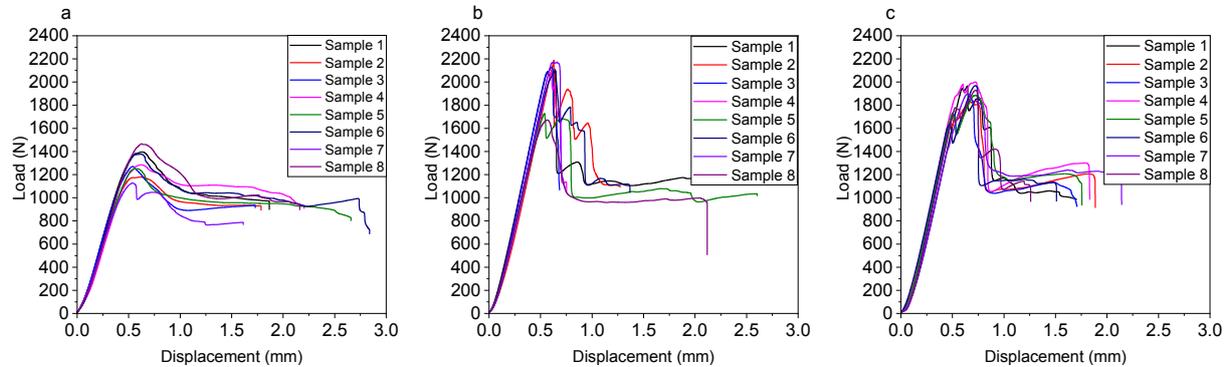


Figure 3-15: ILSS load-displacement curves of (a) reference samples, (b) rCF/vElium samples and (c) rCF/rElium samples

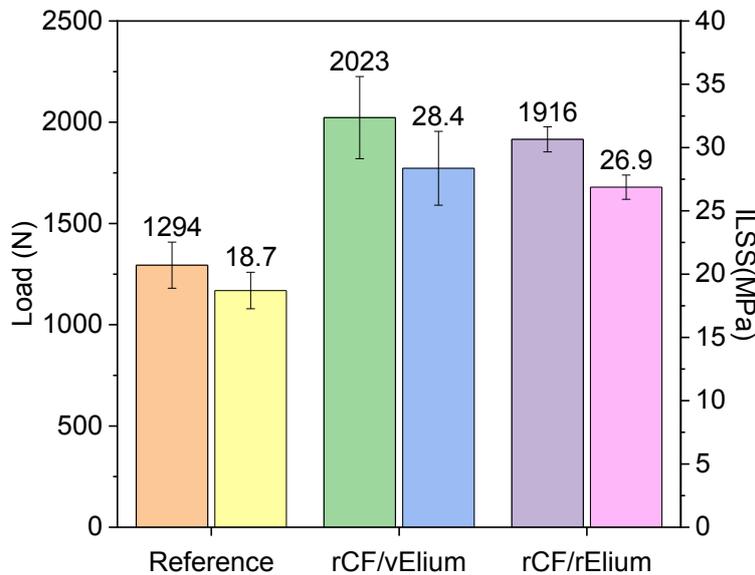


Figure 3-16: Comparison of (a) maximum load and (b) calculated Interlaminar Shear Strength for reference, semi-recycled and full recycled composites

### I. 3. 4. 3 Dynamic Mechanical Analysis

In order to investigate the viscoelastic behaviour of the studied materials, DMA tests were conducted in dual cantilever setup for reference composite as well as rCF/vElium and rCF/rElium composites. The loss factor ( $\tan \delta$ ) and storage elastic modulus ( $E'$ ) are reported in Figure 3-17.a and Figure 3-17.b. It is worth to note that at least two specimens were tested for reproducibility of the results. The glass transition temperature  $T_g$  was evaluated from loss factor ( $\tan \delta$ ) peak. A significant difference of around 10 °C was found between reference material and rCF based composites. In addition, reference material was also found to have a higher damping peak and a 10 °C shift on  $\tan \delta$  peak onset. As the loss factor

is defined by the ratio of loss modulus to storage modulus, a higher peak on the cure corresponds to higher molecular mobility by the effect of temperature. As the same virgin Elium resin was employed for both reference and rCF/vElium composite, the difference may then come from different polymerisation conditions in the absence of polymer sizing on fibre surface or from enhanced fibre/matrix bonding as previously discussed. These differences in loss factor curves confirm previous results on the drop of ILSS of reference materials. In addition, the presence of fibre leads to constraints during the matrix relaxation step. As temperature increases, the free volume related with mobile chain segments increases [299]. The side chains and localised groups mobility causes a decrease of the storage modulus due to reduced resistance of the material to deformation (Figure 3-17.b). In the first part, the materials are in the glassy state and present a comparable initial storage modulus of around 21 GPa. A significant difference was then observed on storage modulus decrease onset temperature. Here also the reference composite sample presented more accentuated decrease in elasticity modulus caused by greater mobility of polymer chains. The similarities found in the rCF reinforced composites lead to a plausible hypothesis that recovered MMA monomer after depolymerisation process and further steps towards re-polymerisation did not affect the resin viscoelastic and mechanical properties. In order to confirm this hypothesis, DMA tests were performed on neat resin samples having  $80 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  dimensions and related results are presented in Figure 3-17.c and Figure 3-17.d. As it can be noticed, the loss factor curves present a clear peak of around 0.55 magnitude. A slight difference of around  $3.5 \text{ }^\circ\text{C}$  can therefore be noticed between virgin and recycled neat Elium resins. On the other hand, nearly superimposed storage modulus curves were recorded with an initial value of around 2 GPa. All these findings lead to admit the hypothesis of the good properties of recovered Elium resin as no significant differences were found compared to virgin resin in addition to the good retention of mechanical properties with regards to composite samples.

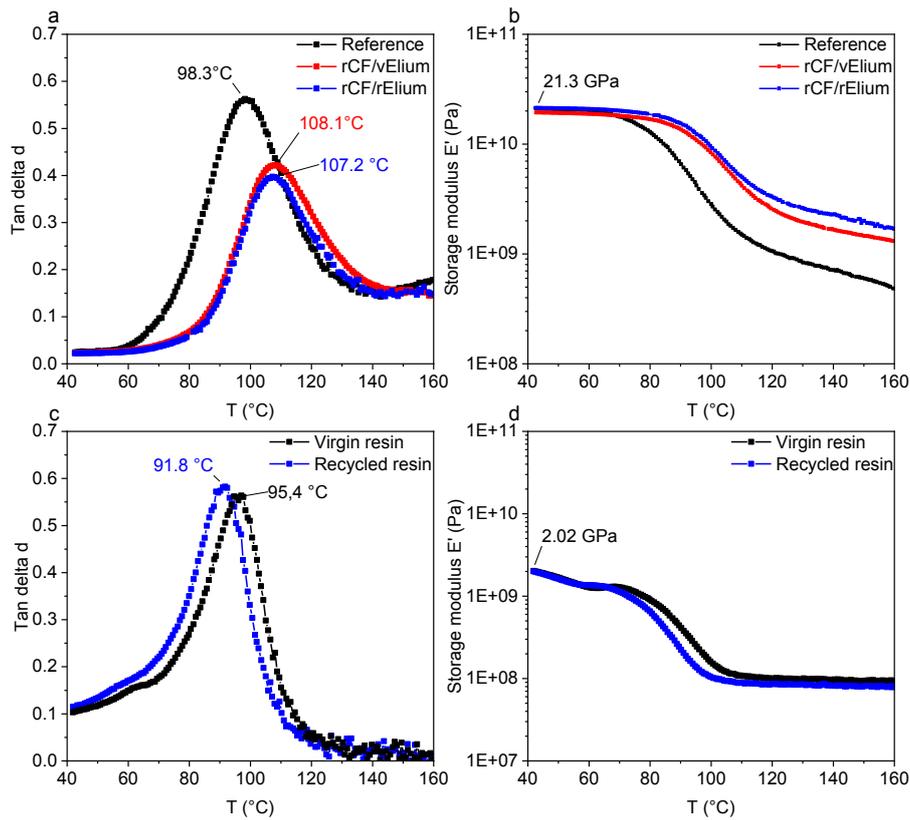


Figure 3-17: DMA loss factor (a and c) and storage modulus (b and d) results as a function of temperature of different composites and resins samples

#### I. 4. Conclusions

This study was conducted with the aim to establish a first proof of concept of the recyclability of a carbon fibre reinforced thermoplastic composite by pyrolysis method. The resin infused composite having a biaxial carbon fibre as reinforcement was depolymerised at a temperature range of 350 – 450 °C. The solid residue of the pyrolysis method containing carbon fibres accounted for around 72 %, whereas condensed gases fraction was about 26 %, from which a purified monomer solution was used to formulate the recycled Elium matrix. TGA on reclaimed fibres showed the degradation of sizing layer which thickness was found around 300 nm. Reclaimed carbon fibre with recycled matrix was used to remanufacture semi-recycled and fully-recycled good quality composites by resin infusion with around 55% fibre volume fraction. The mechanical properties were sufficiently retained after tensile modulus compared to reference material. The changes were less than 3% for the tensile modulus and 4% for tensile strength. The same trend was found by dynamic mechanical analysis, with some clear similarities between virgin and recycled Elium resin. Interlaminar shear analysis highlighted a significantly enhanced interfacial strength compared to reference material and these findings were confirmed by DMA results.

This is the first time this approach is proposed for a full valorisation of reclaimed carbon fibre and Elium monomer from reference material using CF reinforced Elium composites through pyrolysis. The

originality of this study was the use of the continuous and aligned carbon fibres with either virgin or recycled matrix, which showed promising mechanical behaviour that is from 2% to 3% less than reference material.

**Acknowledgement**

The authors gratefully acknowledge the financial support of Occitanie region in France.

## II. Complément de l'article 3

Le but de cette partie est de détailler les mécanismes de dégradation thermique de la résine Elium ainsi que ceux du composite Elium/Fibres de carbone lors de la pyrolyse. À la connaissance des auteurs, seules les études publiées par Raponi et al [299] et Cousin et al. [278] se sont intéressées aux mécanismes de dégradation de la résine Elium de différents grades. Ces résultats sont mentionnés dans la partie correspondante de l'article 3.

Dans cette partie, et en complément de l'article 3, nous présenterons dans un premier temps, l'état de l'art des mécanismes de dégradation du PMMA, l'un des rares polymères à avoir la possibilité d'être dépolymérisé sous forme directe de monomère sous atmosphère inerte. Dans un deuxième temps, les mécanismes de dégradations thermique de la résine Elium en analogie avec ceux du PMMA polymérisé par voie radicalaire seront présentés. Ensuite, nous nous intéresserons aux mécanismes de dégradation du composite Elium/FC pour enfin pouvoir calculer l'énergie d'activation de la réaction de décomposition. Finalement, les mécanismes de la dégradation de la résine Elium recyclée seront présentés en les comparant à ceux contractés dans la résine Elium vierge.

### *II. 1. L'état de l'art des mécanismes de dégradation du poly (méthyl méthacrylate) PMMA*

Au cours de la pyrolyse, les liaisons du PMMA se rompent en des points précis de la chaîne macromoléculaire formant directement des molécules de monomère [362]. Comme l'Elium 188-O est principalement formé par de méthacrylate de méthyle (MAM) [367], une analogie avec la dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte peut être proposée.

Plusieurs travaux ont traité de la dégradation du PMMA synthétisé par voie radicalaire et ont constaté que, en conditions inertes, il se dépolymérise à 99% en libérant le méthacrylate de méthyle. D'après Ferriol et al., le processus de dégradation est divisé en quatre étapes : la première étape se produit autour de 150 °C correspond à l'étape de dégradation initiée par le transfert de radicaux vers l'extrémité de la chaîne non saturée. Les deuxième et troisième étapes se produisent respectivement autour de 230 °C et de 270 °C et sont le résultat de la scission homolytique des liaisons "tête - tête" et de la dégradation initiée par le transfert de radicaux à l'extrémité insaturée des chaînes formées après la dégradation des liaisons tête à tête. Enfin, autour d'une température de 350 °C, la quatrième étape est initiée par une division aléatoire de la chaîne polymère conduisant à une dépolymérisation totale [361].

Une telle explication de la dégradation thermique du polymère PMMA polymérisé radicalement a également été suggérée par Manring et al. [368–371] et Kashiwagi et al. [372]. L'évolution des espèces gazeuses pendant la dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte a été étudiée par Fateh et al. [373] en utilisant un système couplé TGA-DSC/FTIR et a confirmé les quatre étapes du mécanisme

de dégradation. Dans une étude récente, la dépolymérisation du PMMA a été observée en utilisant l'analyse thermogravimétrique couplée à la méthode de spectrométrie de masse (TGA-MS). Les auteurs ont rapporté que la dégradation a été initiée par la scission homolytique du groupe latéral méthoxycarbonyle par une dégradation de scission aléatoire. Un schéma explicatif des mécanismes de dépolymérisation du PMMA est présenté dans la Figure 3-18.

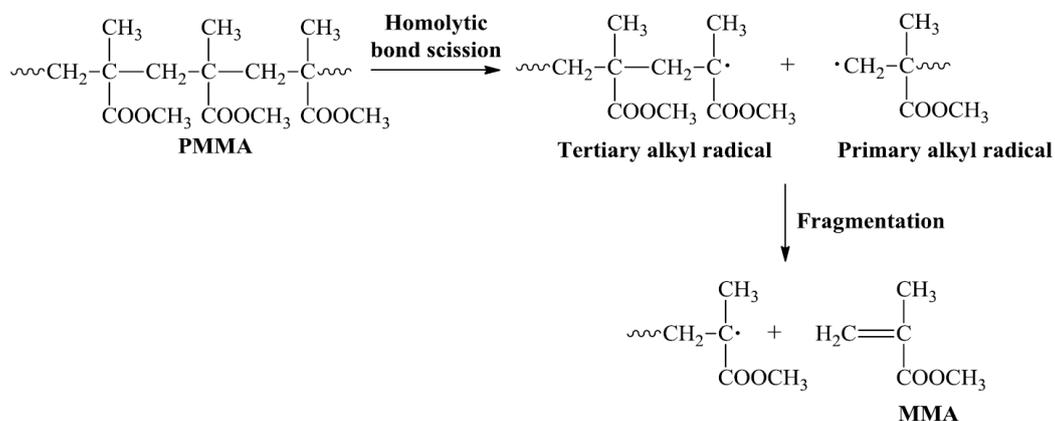


Figure 3-18: Mécanisme de dégradation thermique du PMMA [362]

Au cours du processus de dégradation, un certain nombre de petits radicaux peuvent être formés, et ils ne peuvent pas être dépolymérisés efficacement, ce qui entraîne la génération de sous-produits. Les principaux sous-produits générés par la réaction de dépolymérisation sont l'isobutyrate de méthyle, le pyruvate de méthyle et le butane-2,3-dione, qui s'est révélée responsable de l'odeur désagréable de la solution de MMA récupérée. Techniquement, ces sous-produits se sont avérés non polymérisables, et leur présence interrompt la réaction de polymérisation [362]. Leur présence a réduit la qualité du PMMA re-polymérisé par la voie radicalaire. Les méthodes de distillation [374] ou de dissolution/re-précipitation [362] sont généralement adoptées pour éliminer les impuretés et pour obtenir un monomère purifié similaire au monomère vierge dans le but d'une re-polymérisation.

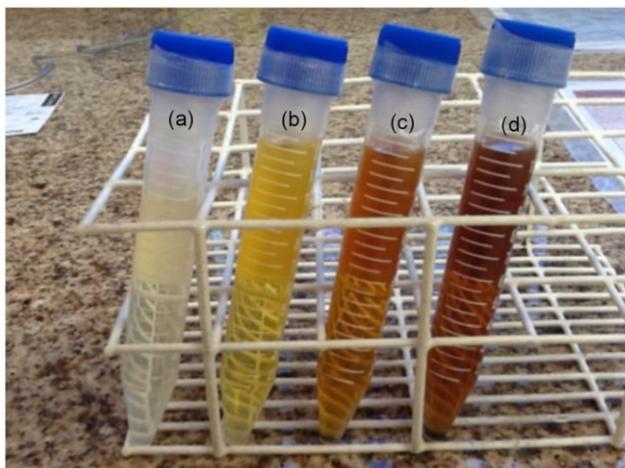


Figure 3-19: Liquides du monomère MAM brut récupérés à (a) 350 °C pendant 1,5 h, (b) 400 °C pendant 1 h, (c) 400 °C pendant 2 h et (d) 450 °C pendant 1 h [374]

Une couleur jaune-orange et une forte odeur sont signalées par Braido et al. et sont liées à la carbonisation partielle du composant solide initial. Il a été constaté qu'en augmentant la température de pyrolyse, des solutions de MAM bruts plus foncées sont récupérées comme le présente la Figure 3-19 [362].

Dans les études mentionnées ci-dessus sur la dégradation du PMMA par pyrolyse, une plage de température allant jusqu'à 450 °C est souvent proposée. Des analyses thermogravimétriques couplées ou non à d'autres outils de caractérisation comme l'analyse infrarouge (IRTF), la spectrométrie de masse et la chromatographie en phase gazeuse sont généralement couplées à ces études. Des exemples de thermogrammes obtenus par ATG sur un PMMA et sur la résine Elium sont présentés dans la Figure 3-20. L'allure des courbes d'évolution de la masse et de sa dérivée en fonction de la température permet d'identifier les mécanismes de dégradations mis en jeu. Bien que l'homopolymère PMMA se décompose en trois étapes tel que le montre les pics de la courbe dérivée de la masse (Figure 3-20, gauche) et ce qui correspond aux mécanismes mentionnés plus haut, l'Elium semble avoir juste deux pics de décomposition avec l'absence du premier pic entre 150 et 250 °C (Figure 3-20, droite).

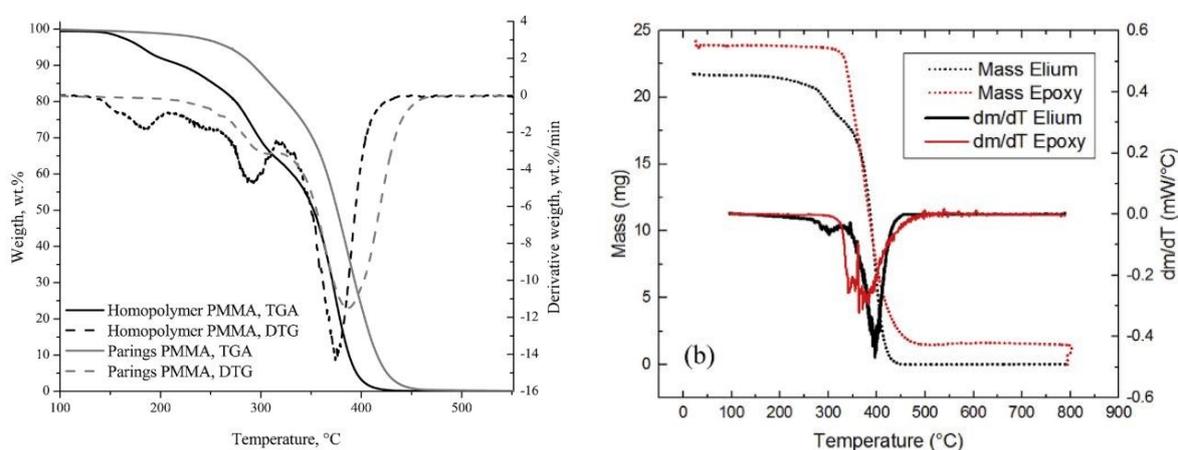


Figure 3-20 : Exemples de thermogrammes d'ATG sur a) PMMA [374] et b) Résine Elixir [278]

Dans la partie suivante, une étude sur les mécanismes de dégradation par ATG de la résine Elixir 188-O et du composite Elixir 188-O / FC sera présentée et discutée.

## II. 2. Mécanismes de dégradation de la résine Elixir 188-O

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées pour caractériser la résine Elixir par mesure directe de l'évolution de la masse en fonction de la température. Cette perte de masse est due à la formation de produits volatils après la dégradation du polymère à haute température conduisant au calcul de la vitesse de perte de masse obtenue par la dérivée de la courbe de la perte de masse. Dans le cadre de cette étude, un traitement thermique dynamique avec des vitesses de montées en températures différentes a été réalisé pour étudier la décomposition et les cinétiques de dégradation de l'Elixir. Après stabilisation au début des essais, la montée continue en température a été programmée avec une vitesse de chauffage constante de 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min et 20 °C/min sous un flux constant d'azote de 40 ml/min.

La Figure 3-21 montre les thermogrammes de décomposition de la résine Elium vierge selon le protocole décrit ci-dessus. Le début de la dégradation se situe aux alentours de 180 °C, où environ 1 % de la masse a été décomposée. Les températures correspondant à un taux de 5 % de dégradation (95% de masse restante) et au pic de la vitesse de perte de masse, sont reportées dans le Tableau 3-6 pour les différents essais avec une vitesse de chauffe constante.

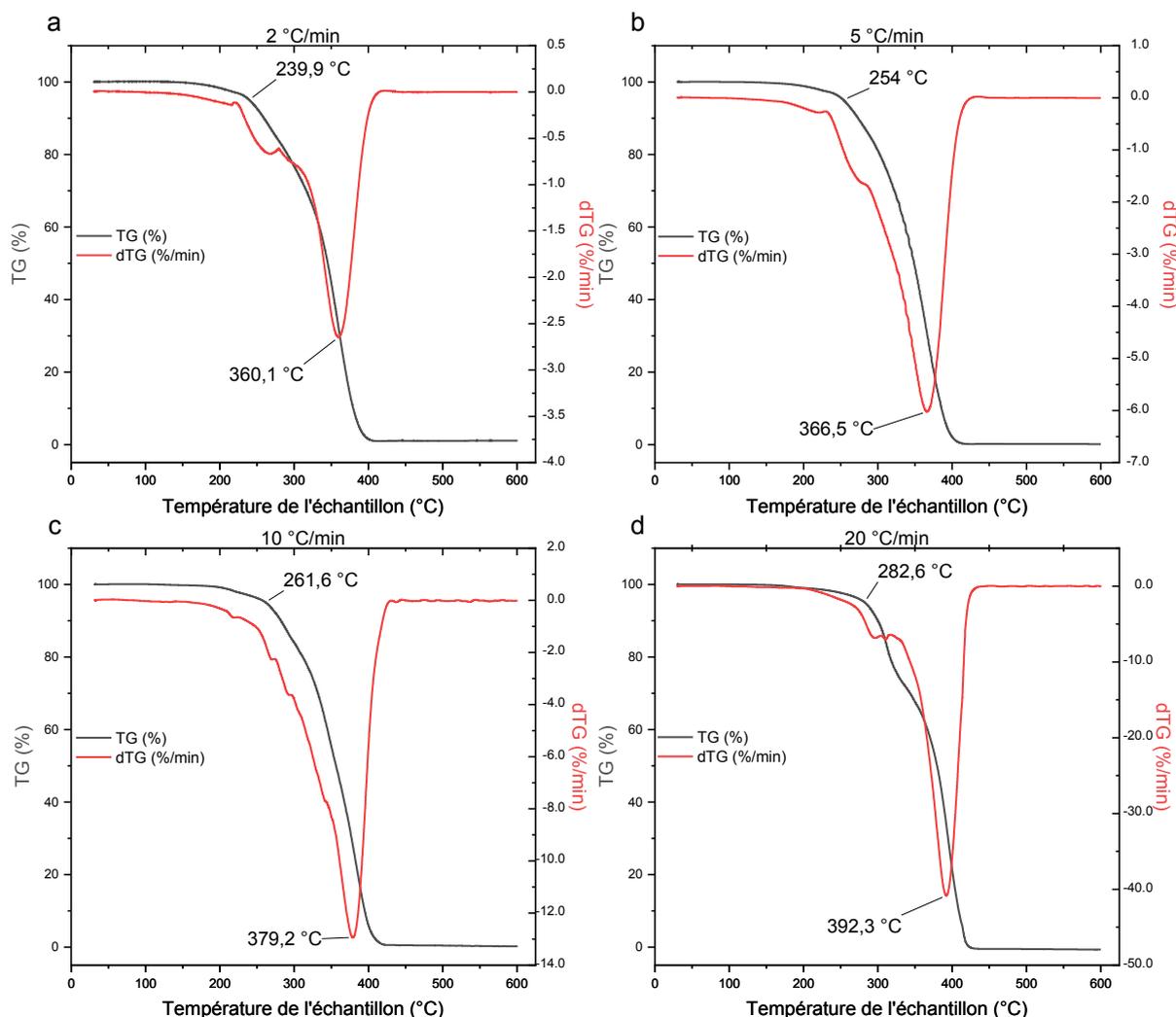


Figure 3-21 : Thermogrammes ATG/dTG de la dégradation de la résine Elium 188-O sous différentes vitesses de chauffe : a) 2 °C/min, b) 5 °C/min, c) 10 °C/min et d) 20 °C/min

Il est à noter que l'augmentation de la vitesse de chauffe de 2 °C/min à 20 °C/min provoque un décalage de ces deux températures vers des valeurs plus importantes sans que l'écart entre elles change pour autant (une moyenne de 110 à 120 °C dans les quatre cas étudiés). À partir de 420 °C, au moins 99 % de la résine a été décomposée. Vers la fin de l'essai, l'échantillon est presque complètement dégradé laissant peu ou pas de résidu charbonné. En ce qui concerne les courbes de vitesse de dégradation dTG, une inspection en détails de ces courbes montre que, sous azote, la décomposition de l'Elium ne se produit pas en une seule étape, et que deux à trois étapes précédant le pic principal sont plus ou moins visibles selon la vitesse de chauffe. Ceci correspond aux observations faites dans les différents travaux

présentés dans l'article 3 et dans le paragraphe ci-dessus concernant la décomposition thermique du PMMA. Plus particulièrement, ces résultats sont en phase avec ceux publiés par Raponi et al [299] et Cousin et al. [278] sur la décomposition thermique d'autres grades de résine Elium mais toujours sous atmosphère inerte. Dans ces travaux, les mécanismes de dégradations de l'Elium sont décrits par analogie de ceux d'un PMMA polymérisé par voie radicalaire identifiant ainsi des étapes de décomposition distinctes. Cette analogie est justifiée par le manque d'informations précises sur la composition chimique exacte de l'Elium.

Tableau 3-6 : Température à 5% de dégradation et du pic de dTG en fonction de la vitesse de chauffe de la résine Elium 188-O

Vitesse de chauffe	Température de 5 % de dégradation [°C]	Température du pic de la dégradation [°C]
2 °C/min	239,9	360,1
5 °C/min	254	366,5
10 °C/min	261,6	379,2
20 °C/min	282,6	392,3

Toutefois, ces mécanismes de décomposition ne sont pas valables pour le PMMA synthétisé par voie anionique. En effet, ce type de polymère se dégrade directement en une seule étape par scission aléatoire de la chaîne macromoléculaire. Pour vérifier ces résultats, la décomposition thermique du polymère commercial Altuglas 9335 a été étudiée par ATG dans les mêmes conditions opératoires décrites ci-dessus et les résultats sont présentés dans la Figure 3-22.

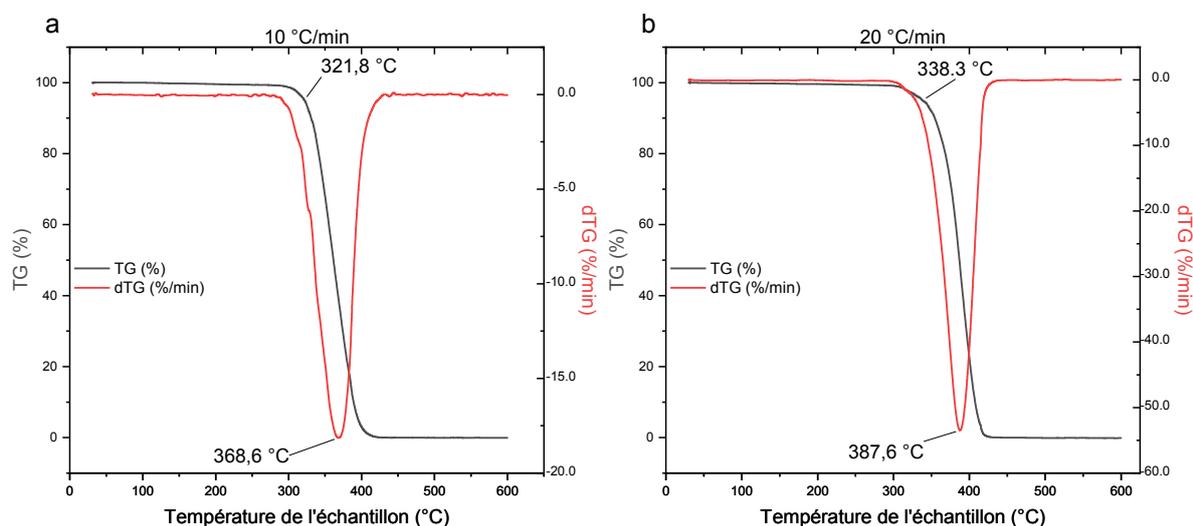


Figure 3-22 : Thermogrammes ATG et dTG sous azote d'un PMMA synthétisé par voie anionique (Altuglas 9335)

En comparant ces résultats à ceux de l'Elium 188-O, l'Altuglas semble être significativement plus stable que l'Elium. En effet, la température à 5% de dégradation est aux alentours de 322 °C et 338 °C pour le PMMA pyrolysé à une vitesse de 10 °C/min et 20 °C/min respectivement, tandis que pour l'Elium, la

dégradation à 5% a lieu aux alentours de 262 °C et 283 °C respectivement. En contrepartie, le pic de dTG est quasiment similaire pour les deux polymères.

### II. 3. Mécanismes de dégradation du composite Elium 188-O/FC

Les thermogrammes de dégradation du composite Elium/FC sont présentés par la Figure 3-23. L'observation des courbes de dTG indiquent que la décomposition s'effectue sur plusieurs étapes. Une première légère perte de masse se déroule entre 140 °C et 220 °C. Cette première décomposition n'est pas liée à l'évaporation de la quantité d'eau présente dans le matériau. En effet, les thermogrammes donnés dans Figure 3-24.a montrent que cette perte de masse est identique dans le cas d'un composite séché pendant 40 jours dans une étuve à 40 °C et le composite de référence (non-séché). Cette première dégradation est suivie par une perte de masse progressive et plus importante liée directement à la décomposition de la matrice Elium, qui s'effectue aussi en plusieurs étapes plus visibles à des vitesses de chauffés plus importantes.

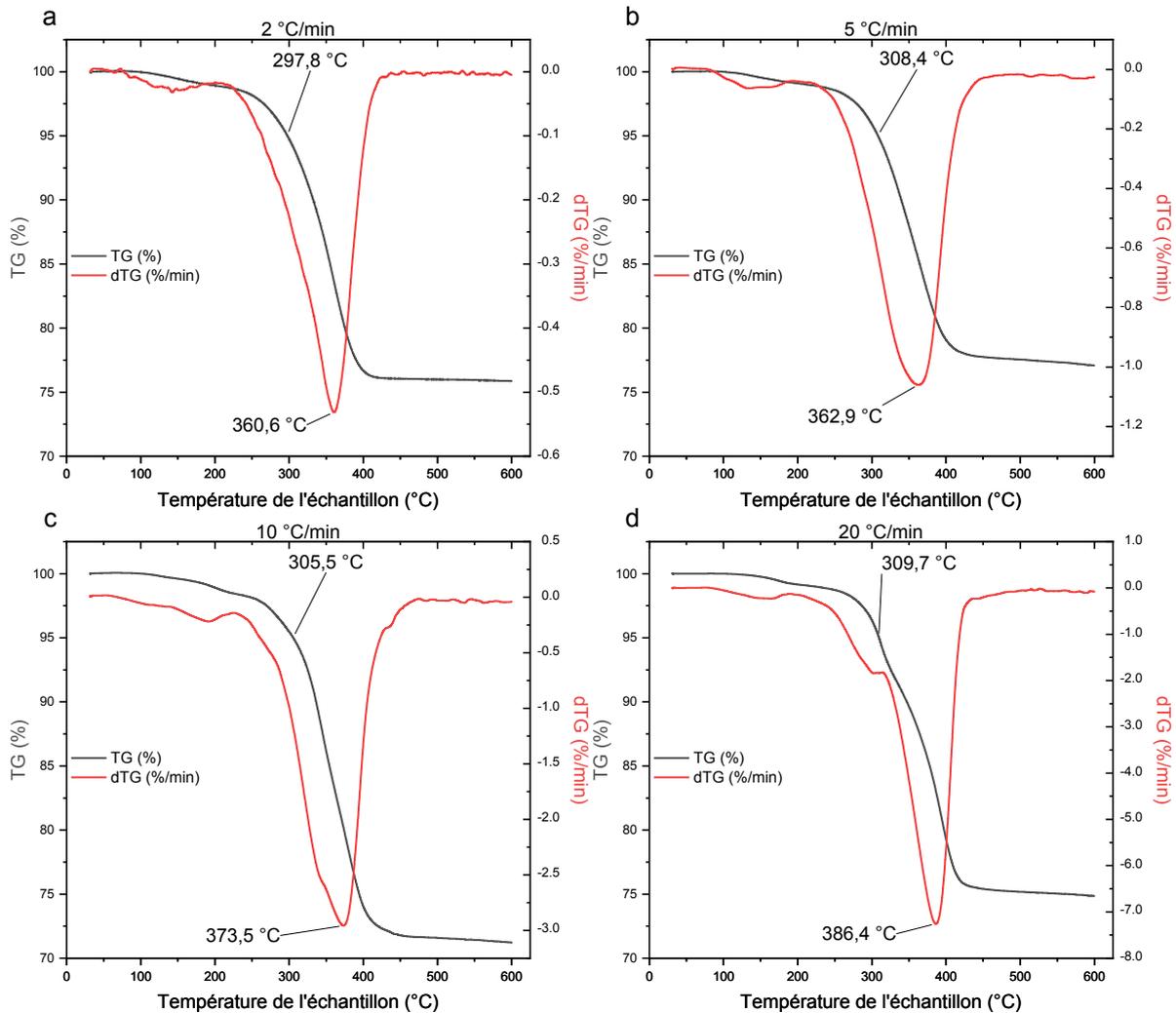


Figure 3-23 : Thermogrammes TG/dTG de la dégradation du composite Elium/FC sous différentes vitesses de chauffe : a) 2 °C/min, b) 5 °C/min, c) 10 °C/min et d) 20 °C/min

La superposition des thermogrammes de la décomposition de la matrice Elium 188-O, des fibres de carbone vierge (présentés dans l'article 3) et du composite Elium/FC montre que la présence des fibres procure une certaine stabilité thermique à la structure (Figure 3-24.b).

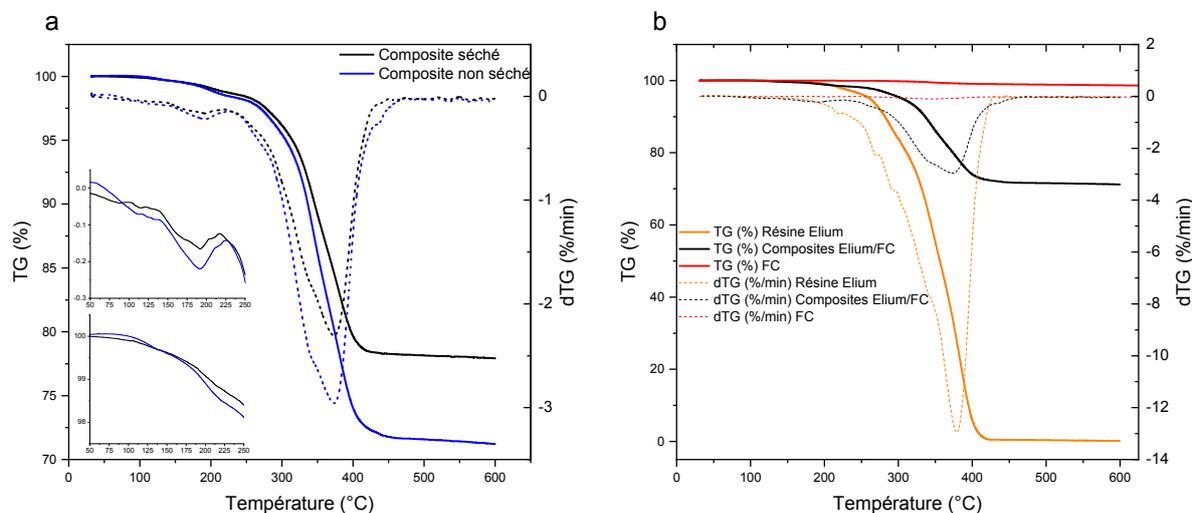


Figure 3-24 : (a) Thermogrammes TG/dTG de la dégradation du composite Elium/FC à l'état séché et non séché à 10 °C/min et b) thermogrammes TG/dTG de la dégradation de la matrice Elium, des fibres de carbone et du composite Elium/FC à 10 °C/min sous les mêmes conditions

En effet, les fibres de carbone sont stables pendant la pyrolyse jusqu'à 600 °C et ne perdent que 1% de leur masse, ceci est directement lié à la décomposition de la couche d'ensimage présente sur leur surface. Bien que le pic de dTG apparaisse quasiment à la même plage de température pour la matrice seule et le composite, la température à 5% de dégradation diffère significativement entre les deux matériaux. En effet, la comparaison des données du Tableau 3-6 relatives à la dégradation de la résine Elium 188-O et les données du Tableau 3-7 relatives à la dégradation du composite Elium/FC à différentes vitesses de chauffe montre que le pic de dégradation (courbe dTG) correspond à la même température, tandis que la température de 5% de dégradation est largement supérieure pour les composites et que cette différence est plus importante quand la vitesse de chauffe est plus faible. Par exemple, la différence à 2 °C/min est d'environ 58 °C, tandis qu'elle est de 27 °C lorsque la vitesse de chauffe est réglée à 20 °C/min.

Tableau 3-7 : Température à 5% de dégradation et température du pic de dTG en fonction de la vitesse de chauffe du composite Elium 188-O/FC

Vitesse de chauffe	Température de 5 % de dégradation [°C]	Température du pic de la dégradation [°C]
2 °C/min	297,8	360,6
5 °C/min	308,4	362,9
10 °C/min	305,5	373,5
20 °C/min	309,7	386,4

D'après la *Figure 3-24.b*, la température de fin de dégradation de la résine Elium 188-O est aux alentours de 430 °C, tandis que le composite Elium/FC atteint une stabilité thermique (dégradation totale de la matrice) vers 475 °C. Cet écart dans les cinétiques de dégradation peut être lié à l'hétérogénéité du matériau et au taux massique de fibres relativement important (~72 %).

#### ***II. 4. Calcul des énergies d'activation***

Les résultats d'ATG obtenus pour la résine Elium 188-O et pour le composite Elium/FC à différentes vitesses de chauffe ont été utilisés pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de décomposition, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à la décomposition thermique du matériau. En outre, cette énergie d'activation permettra d'étudier la stabilité thermique des matériaux étudiés. Cependant, l'énergie d'activation à elle seule ne suffit pas à rendre compte de la cinétique de décomposition du matériau.

La description de vitesse de la réaction de pyrolyse peut être traduite par l'équation :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Équation 3-6}$$

Où  $\alpha$  est le taux de conversion,  $t$  est le temps en minutes,  $k(T)$  est la constante de vitesse qui dépend de la température et  $f(\alpha)$  est le modèle de la réaction.

Le taux de conversion  $\alpha$  traduit l'avancement de la réaction de décomposition. Il correspond à la perte de masse instantanée recalculée par rapport à la perte de masse totale et s'écrit sous la forme :

$$\alpha = \frac{m_p - m_a}{m_p - m_k} \quad \text{Équation 3-7}$$

Avec  $m_p$  est la masse initiale,  $m_a$  est la masse actuelle et  $m_k$  est la masse finale.

La constante de vitesse  $k$  peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius suivante :

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Équation 3-8}$$

Avec  $A$  est le facteur pré-exponentiel ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_a$  est l'énergie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  est la température (K) et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

En introduisant l'Équation 3-8 dans l'Équation 3-6, cette dernière peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad \text{Équation 3-9}$$

Pour une vitesse de chauffe  $\beta$  constante, l'Équation 3-9 peut se réécrire sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad \text{Équation 3-10}$$

Le nombre d'inconnues dans cette Équation 3-10 est 3 : le facteur pré-exponentiel  $A$ , l'énergie d'activation  $E_a$  et le modèle de la réaction de décomposition  $f(\alpha)$ . Ce dernier est un modèle mathématique permettant de décrire le mécanisme de la réaction. Pour déterminer  $f(\alpha)$ , il est impératif de déterminer  $A$  et  $E_a$  en réalisant plusieurs essais à plusieurs vitesses de chauffe différentes et en appliquant les résultats à des méthodes analytiques telles que la méthode de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ou bien celle de Kissinger-Akahira-Sunose.

Dans notre cas, la méthode de Flynn-Wall-Ozawa est adoptée pour suivre l'énergie d'activation pour différents taux de conversion pendant la réaction [375]. Le choix de ce modèle est justifié par la nature de la réaction de décomposition qui se produit sur plusieurs étapes. L'équation de ce modèle est la suivante :

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_{a\alpha}}{R g_\alpha}\right) - 5,331 - 1,0516 \frac{E_{a\alpha}}{RT_\alpha} \quad \text{Équation 3-11}$$

Avec  $\beta$  est la vitesse de chauffe en  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $A_\alpha$ ,  $E_{a\alpha}$  et  $T_\alpha$  sont le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation et la température pour le taux de conversion  $\alpha$ .  $g_\alpha$  est une constante. La résolution de ce modèle nécessite un choix judicieux des taux de conversion. Dans ce cas, nous avons choisi de suivre l'évolution de la dégradation à des taux de dégradation régulièrement espacés à 0,2, 0,4, 0,6 et 0,8.

La température relative à chaque taux de conversion à une vitesse de chauffe  $\beta$  donnée permet de tracer les courbes de  $\ln(\beta)$  en fonction de  $(1000/T_\alpha)$ . Les courbes obtenues pour la résine Elium 188-O et du composite Elium/FC sont données par la Figure 3-25.

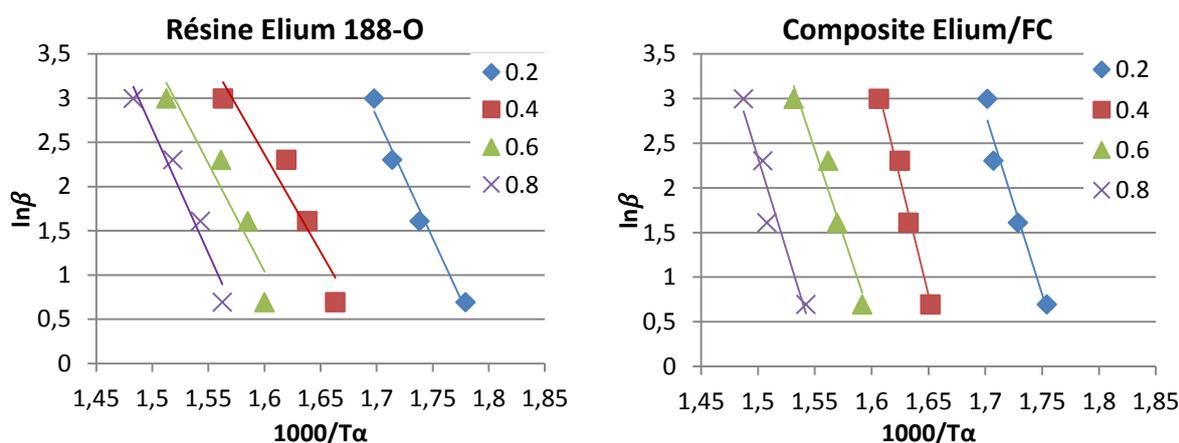


Figure 3-25 : Suivi de l'évolution de  $\ln(\beta)$  en fonction de  $(1000/T_\alpha)$  à différents taux de conversion au cours de la réaction de dégradation de la résine Elium (gauche) et du composite Elium/FC (droite)

Les courbes d'ajustement presque parallèles dans le cas de la résine seule et du composite indiquent une énergie d'activation constante dans l'intervalle des taux de conversion choisis et confirment la validité

de l'approche utilisée. L'énergie d'activation  $E_{a\alpha}$ , exprimée en KJ/mol pour chaque taux de conversion  $\alpha$ , est donnée par :

$$E_{a\alpha} = -\frac{a R}{1.0516} \quad \text{Équation 3-12}$$

Où  $a$  est la pente de la courbe de  $\ln(\beta)$  en fonction de  $(1000/T\alpha)$  pour chaque taux de conversion.

Finalement, l'évolution de l'énergie d'activation de la réaction de dégradation de la résine Elium 188-O et du composite Elium/FC en fonction du taux de conversion est donnée par la Figure 3-26. L'énergie d'activation moyenne pour la réaction de décomposition de l'Elium est aux alentours de 202 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est en accord avec les valeurs de l'énergie d'activation du PMMA trouvées dans la littérature telles que : 200 kJ.mol<sup>-1</sup> [361], 210 kJ.mol<sup>-1</sup>[376] et 180 kJ.mol<sup>-1</sup> [377]. Pour le composite, la moyenne de l'énergie d'activation est de 345 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui représente 170% de celle de l'Elium.

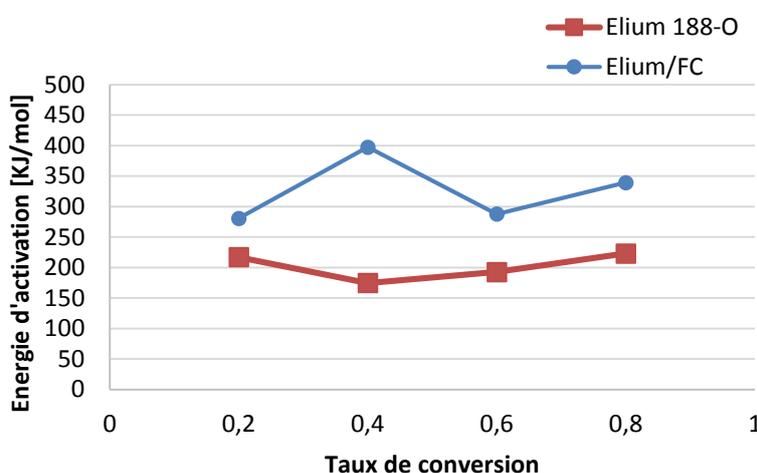


Figure 3-26 : Évolution de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition en fonction du taux de conversion

## II. 5. Dégradation de la résine Elium recyclée

Les mécanismes de la dégradation de la résine Elium 188-O re-polymérisée après le processus de recyclage par pyrolyse (présenté dans l'article 3) sont présentés dans la Figure 3-27. Deux vitesses de chauffe sont présentées ici : 10 °C/min et 20 °C/min.

D'après la Figure 3-27, la dégradation du polymère se produit sur plusieurs étapes pour les deux températures de chauffe étudiées ici, avec un décalage vers la droite (les hautes températures) en augmentant la température de chauffe de 10 °C/min. Comme pour la résine vierge, la perte de masse est visiblement dépendante de la vitesse de chauffe avec une décomposition quasi-totale du polymère à partir de 420 °C. Ces données sont comparées à celles obtenues pour la résine Elium 188-O avant recyclage (Figure 3-21.c et Figure 3-21.d) et les résultats sont présentés dans le Tableau 3-8.

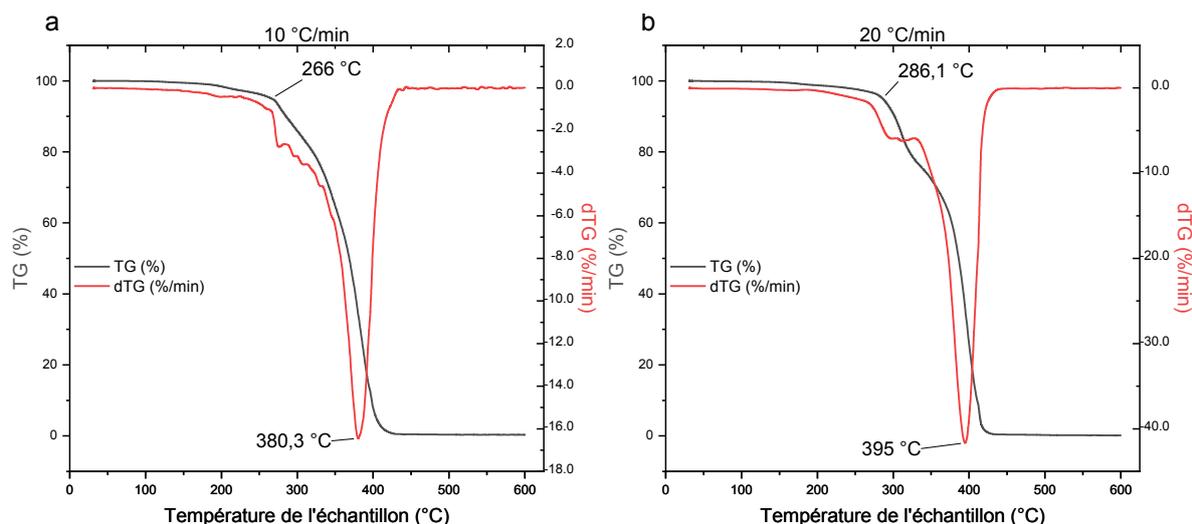


Figure 3-27 : Thermogrammes ATG/dTG de la dégradation de la résine Elium 188-O recyclée sous différentes vitesses de chauffe : a) 10 °C/min et b) 20 °C/min

Tableau 3-8 : Comparaison des résultats de la dégradation de la résine Elium 188-O avant et après dépolymérisation par pyrolyse et re-polymérisation

Vitesse de chauffe	Température de 5 % de dégradation [°C]			Température du pic de la dégradation [°C]		
	Résine vierge	Résine recyclée	Différence	Résine vierge	Résine recyclée	Différence
10 °C/min	261,6	266	4,4	379,2	380,3	1,1
20 °C/min	282,6	286,1	3,5	392,3	395	2,7

L'observation générale de ces résultats montrent une similarité des températures au pic de dégradation et à 5% de la dégradation pour les deux résines. Même si les températures sont légèrement supérieures dans le cas de la résine recyclée, cette différence ne dépasse pas 1,6%. Cette similarité intrinsèque du polymère vierge et celui obtenu après re-polymérisation du monomère dépolymérisé a été validée par des mesures de chromatographie d'exclusion stérique (SEC). En effet, l'indice de polydispersité du polymère vierge est aux alentours de 3,15 tandis que celui du polymère recyclé est de 2,96, ce qui signifie que les chaînes de l'Elium vierge ont une distribution légèrement plus large de longueur de chaînes que celle de l'Elium recyclée.

## II. 6. Conclusions

Dans cette partie complémentaire du chapitre 3, les résultats de l'étude de la dégradation thermique de la résine Elium 188-O et du composite Elium/FC sont présentés. Cette étude a été menée au moyen d'analyses thermogravimétriques sous atmosphère inerte à différentes vitesses de chauffe. D'après l'étude de l'état de l'art, une analogie peut être faite entre les mécanismes de dégradation de l'Elium et ceux du PMMA obtenu par polymérisation radicalaire. Les réactions de décomposition de la résine et

du composite se produisent sur plusieurs étapes et sont dépendantes de la vitesse de chauffe. Bien que l'initiation de la décomposition soit ralentie par la présence des fibres de carbone qui sont stables sur cette plage de température, le pic de vitesse de décomposition (dTG) est atteint à la même température et dépend lui aussi de la vitesse de chauffe. Au-delà de 420 °C, l'Elium est entièrement dégradée. Cependant, les fibres de carbone ralentissent la décomposition entière de la matrice dans le composite à environ 475 °C.

Cette étude a permis de déterminer les énergies d'activation de la réaction de décomposition des matériaux étudiés par ajustement linéaire du taux de conversion expérimental en utilisant la méthode de Flynn-Wall-Ozawa. Des résultats originaux sur la résine Elium et le composite Elium/FC montrent que l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du composite est 70% plus importante que celle relative à la matrice seule.

## Bilan du chapitre 3

Nous avons travaillé dans ce chapitre sur la preuve de concept de la recyclabilité du matériau composite à matrice Elium 188-O renforcée par des fibres de carbone. Le recyclage par pyrolyse sous azote et sous environnement contrôlé a été réalisé en collaboration avec la société ARKEMA qui développe la résine Elium. Cette technique a permis de récupérer les fibres de carbone à un taux de 72,1 % en conservant leur alignement. À ce stade, le taux de résidu est estimé à 1,2 % compte tenu du taux massique des fibres introduites dans le réacteur. De plus, la dépolymérisation de la matrice en gaz condensables permet de récupérer (après condensation de la phase vapeur) environ 26 % d'une solution brute du monomère méthacrylate de méthyle (MAM). La purification par distillation permet d'éliminer les impuretés produites pendant la réaction de décomposition et de récupérer le monomère MAM avec une pureté supérieure à 99,5 % avec un rendement de 55%. Ce monomère, recyclé et purifié, a été réutilisé par ARKEMA pour la formulation d'un autre Elium 188-O. Des essais d'infusion couplés à des observations microscopiques de la microstructure et des calculs des taux volumiques des constituants ont permis d'adapter et d'optimiser la méthode de mise en œuvre des composites semi-recyclés et totalement recyclés.

Les analyses thermogravimétriques effectuées sur des fibres vierges et recyclées ont permis d'émettre une hypothèse sur la possible dégradation de l'ensimage des fibres de carbone après le recyclage par pyrolyse. Cette hypothèse a été confirmée par des observations au microscope électronique à balayage et des mesures des diamètres. Ces résultats ont permis de montrer que, malgré la présence de faibles traces de résidu sur la surface des fibres, une réduction du diamètre d'environ 600 nm est relevée, ce qui correspondrait à une couche d'ensimage d'environ 300 nm.

Les analyses mécaniques ont montré que la diminution des propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, la contrainte à la rupture ainsi que l'allongement à la rupture n'excédait pas 3%. Des essais de cisaillement interlaminaire et des analyses mécaniques dynamiques ont permis de confirmer à la fois la bonne conservation des propriétés mécaniques ainsi que l'amélioration de la qualité de l'interface fibre/matrice en utilisant les fibres recyclées. Finalement, nous avons pu montrer que les propriétés de la résine Elium 188-O vierge et celles de la résine recyclée étaient semblables.

Dans un deuxième temps, l'étude des mécanismes de la dégradation thermique de la résine Elium par analyses thermogravimétriques a permis de confirmer l'analogie entre l'Elium et le PMMA et de mieux comprendre la réaction de décomposition du polymère. De plus, les analyses thermiques sur le composites FC / Elium ont permis de confirmer la bonne stabilité thermique des fibres dans la plage de température de la pyrolyse utilisée pour la dépolymérisation de la matrice (entre 350 °C et 450 °C).

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a porté sur l'étude du comportement mécanique et de la tenue en service d'un composite recyclable pour une application nautique. L'objectif était dans un premier temps d'étudier la durabilité d'un éco-composite à matrice thermoplastique Elium développée par ARKEMA en le comparant à un matériau de référence à matrice vinylester largement utilisé dans l'industrie nautique. Afin d'envisager une substitution matière pour une application dans l'industrie nautique, le composite étudié doit garantir une tenue en service au moins équivalente à celle du matériau de référence. Résister aux sollicitations couplées hydro-thermo-mécaniques imposées par l'environnement marin particulièrement agressif pour les structures est également un critère de premier plan. Ainsi, cette démarche nécessite une connaissance approfondie des propriétés du matériau étudié, de ses lois de comportement ainsi que de ses mécanismes d'endommagement. Le deuxième objectif de cette thèse était de valider le potentiel de recyclabilité du matériau de substitution et de proposer une preuve de concept d'une valorisation matière du renfort en fibres de carbone et de la matrice. Ceci est faisable compte tenu de la composition chimique de la matrice acrylique Elium qui est l'un des rares polymères ayant à la fois la possibilité d'exploiter les méthodes de mise en œuvre classiquement employées pour les résines thermodurcissables et de se dépolymériser. Cette preuve de concept consiste en la comparaison des propriétés de matériaux recyclés obtenus par infusion d'une résine vierge ou d'une résine recyclée dans un renfort constitué de fibres recyclées à celle du composite de référence dans un objectif de réutilisation à l'identique dans le nautisme de plaisance.

Tout d'abord, la revue bibliographique a permis de mettre au clair l'état de l'art nécessaire pour la sélection des méthodologies adéquates permettant de répondre aux verrous scientifiques et techniques soulevés par cette étude. Un aperçu général des spécificités de l'environnement marin et des principaux matériaux composites employés dans des structures marines permet de mieux contextualiser le sujet de recherche. Cette première partie introductive est complétée par une revue détaillée des différents enjeux de l'étude de la durabilité des matériaux composites. Les mécanismes de diffusion dans les différents constituants du composites et leurs conséquences sont détaillés. En outre, l'accent a été mis sur les mécanismes de vieillissement des différents matériaux employés dans cette étude. De plus, une revue des techniques expérimentales et analytiques pour la modélisation du vieillissement est présentée. Finalement, nous nous sommes intéressés au deuxième axe de cette étude portant sur l'étude de la recyclabilité des composites. Dans un premier temps, l'état de l'art de la filière des bateaux de plaisance hors d'usage et les enjeux techniques qui en découlent sont présentés. Ensuite une revue des différentes techniques de recyclage des composites renforcés de fibres de carbone est produite, avec un focus particulier sur les composites à matrices thermoplastiques.

La démarche expérimentale développée pour l'étude de la durabilité s'est appuyée sur l'étude des mécanismes d'absorption d'eau lors d'un vieillissement accéléré en immersion à différentes températures. Dans un premier temps, l'objectif était de comparer le comportement avant et après vieillissement en immersion dans l'eau déminéralisée à 70 °C du composite FC / Elium et le comportement d'un composite FC / vinylester considéré comme le matériau de référence. Le choix de cette température a été fait par rapport à la température de transition vitreuse des deux polymères déterminée au préalable via des essais au DMA.

Les résultats obtenus par analyses gravimétriques montrent que les mécanismes de diffusion de l'eau dans la résine Elium 188-O sont différents de ceux dans la résine vinylester. Pour cette dernière, un comportement Fickien est observé permettant l'identification du coefficient de diffusion et de la teneur maximale en eau. En ce qui concerne la résine Elium, le comportement est caractérisé par une première absorption rapide suivie par un ralentissement sans jamais atteindre une saturation. Pour identifier les paramètres de diffusion, un modèle de Dual-Fick a été employé permettant de comparer le comportement de la résine vinylester à la première partie de celle de l'Elium. Il a été observé que le coefficient de diffusion dans l'Elium est deux fois plus important que celui dans la résine vinylester.

Pour les composites, deux comportements non-Fickien différents ont été observés pour les deux résines renforcées par le même taux volumique des fibres de carbone. Les courbes d'absorption du composite FC / vinylester montrent que parallèlement à une absorption initiale d'eau, il se produit un comportement de désorption, qui provoque l'apparition d'un pseudo plateau de saturation suivi d'une perte de masse. Ce comportement est lié au vieillissement chimique de la matrice ce qui induit la lixiviation d'entités chimiques de faibles masses moléculaires et des monomères n'ayant pas réagi, puisque aucune post-cuisson n'a été appliquée pour ce composite. En contrepartie, le composite FC / Elium montre un comportement non linéaire avec un ralentissement graduel tout au long de la durée de l'immersion. Ce phénomène est lié au vieillissement physique par la plastification de la matrice, qui entraîne une relaxation structurelle. De plus, le taux de porosités relativement élevé ainsi que les observations au microscope électronique à balayage montre que les défauts se situent majoritairement au niveau de l'interface fibre/matrice ce qui explique la teneur finale en eau élevée (environ 7%), laquelle peut être associée au phénomène de diffusion par capillarité le long de l'interface fibre/matrice. Les résultats de la modélisation en employant le modèle Dual-Fick montrent que le coefficient de diffusion du composite FC / Elium est significativement plus important que celui du composite FC / vinylester. De plus, pour les deux composites, la seconde partie du modèle est attribuée à un processus plus lent que la diffusion.

La différence de la réponse des deux matériaux à un vieillissement hydrothermique à 70 °C a été également observée au niveau de la microstructure. Pour le composite de référence, l'eau rentre par les larges surfaces exposées et crée un réseau de chemins préférentiels provoquant un délaminage entre les fibres et la matrice. Dans le cas du composite FC / Elium, l'absorption d'eau cause une dégradation plus marquée des interfaces fibres/matrices en créant des porosités le long de l'interface.

L'impact de ce vieillissement sur les propriétés mécaniques en traction est par contre similaire pour les deux matériaux étudiés : Les essais sur les composites dont les fibres sont orientées dans la direction  $0^\circ/90^\circ$  montrent une bonne rétention des propriétés (module d'élasticité et contrainte à la rupture régis par les propriétés des fibres). Pour les essais en dehors des axes principaux ( $\pm 45^\circ$ ), l'impact est plus significatif notamment pour le composite FC / vinylester avec une chute de son module de cisaillement d'environ 47 %. Des essais de cisaillement interlaminaire (ILSS) confirment la différence entre les matériaux non vieillis au niveau de la microstructure et surtout la qualité de l'adhésion de l'interface fibre/matrice. De plus, une chute d'environ 40% de la résistance au cisaillement interlaminaire témoigne de la nature de la dégradation subie par les deux matériaux.

Malgré les différences significatives des mécanismes de diffusion, l'impact du vieillissement hydrothermique sur les propriétés mécaniques des deux matériaux est très similaire. La non-réversibilité des mécanismes de vieillissement vérifiée par les essais de désorption montre que la dégradation subie par les matériaux est thermiquement activée.

Dans un deuxième temps, les effets du changement des conditions de vieillissements accélérés et plus spécifiquement la température sur les mécanismes de diffusion et les propriétés mécaniques de la résine Elium et du composite FC / Elium ont été évalués. De plus, la réversibilité de ces effets a été étudiée au moyen de caractérisations statiques, dynamiques et vibratoires.

Le comportement diffusif de la résine Elium en vieillissement hydrothermique à  $40^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$  est géométriquement indépendant. Outre cela, le suivi de la teneur en eau montre que le comportement est Fickien à  $40^\circ\text{C}$  caractérisé par un équilibre de saturation, contrairement à celui relatif au vieillissement à  $70^\circ\text{C}$ , où aucune saturation n'est observée même après une durée d'immersion relativement longue. Ce comportement, thermiquement activé, est lié à la nature chimique même du polymère qui subit une hydrolyse de ses groupes latéraux sous l'action de l'eau à  $70^\circ\text{C}$  en analogie avec le PMMA.

Pour le composite FC / Elium, le comportement de diffusion est similaire dans les deux conditions de vieillissement mais diffère par la teneur en eau à saturation. Il s'agit d'un comportement non-Fickien où la teneur en eau augmente graduellement jusqu'à atteindre une saturation après une longue durée d'immersion. La saturation à différents niveaux dans les deux cas d'étude montre que le comportement des composites dépend de la température. Mais, nous pouvons déduire à ce stade que les porosités observées par le biais des observations microscopiques, et dont le taux a été calculé théoriquement, influencent la teneur maximale en eau, compte tenu des taux volumiques de la matrice ( $\sim 35\%$ ) et la teneur à saturation de la résine Elium vieillie à  $40^\circ\text{C}$  ( $\sim 1,66\%$ ).

La réversibilité de ces mécanismes de vieillissement a été étudiée en séchant les éprouvettes déjà vieilles. Le comportement en désorption de la résine Elium est dépendant de la teneur avant séchage, mais, indépendamment de la température de vieillissement, aucune perte de masse excessive n'est observée. Au contraire, les éprouvettes de composites subissent une perte de masse excessive de 1%

environ. Cette irréversibilité peut être liée au phénomène de lixiviation des entités chimiques n'ayant pas polymérisé et à la dégradation de la couche d'ensimage soluble dans le monomère de la résine Elium même avant polymérisation totale. Pour quantifier la dépendance des mécanismes d'absorption et de désorption à la température de vieillissement, des modèles analytiques sont proposés. La méthode d'optimisation des paramètres par la minimisation d'une fonction objective a été employée pour identifier les différents coefficients des modèles proposés. Pour l'absorption, un modèle de Carter et Kibler a été proposé en s'appuyant sur la théorie de Langmuir. Il a été considéré que les molécules d'eau diffusent dans les matériaux sous deux formes différentes : eau libre et eau liée qui sont décrites par des probabilités  $\beta$  et  $\gamma$ . La comparaison des paramètres identifiés montre que le coefficient de diffusion dans la résine Elium dépend de la température. Cependant, dans le cas du composite, une dépendance inverse est soulignée pour les coefficients de diffusion. Une hypothèse possible est que, pour les courtes durées d'immersion, la température n'influence pas le mécanisme de diffusion, lequel peut être régi par les porosités ouvertes de surface et d'autres au niveau de l'interface fibre/matrice qui ont tendance à absorber l'eau rapidement par capillarité. En contrepartie, les autres paramètres du modèle et notamment les probabilités  $\beta$  et  $\gamma$  semblent ne pas dépendre des températures. Pour la désorption, un modèle basé sur la loi de Fick est proposé. L'ajustement des paramètres du modèle aux résultats expérimentaux montre que les coefficients de désorption relatifs à la résine sont plus faibles que ceux du composite. En outre, les échantillons vieillis à 40 °C ont des coefficients de désorption plus importants que ceux des échantillons vieillis à 70 °C ; d'où une dépendance des mécanismes de désorption à la température de vieillissement.

L'évolution des propriétés mécaniques statiques, dynamiques et vibratoires a été suivie pendant les étapes de vieillissement et de séchage. Pour les essais quasi-statiques dans l'axe d'orthotropie des fibres (0°/90°), le vieillissement affecte d'une manière similaire le module d'élasticité et la contrainte à la rupture du composite. Cependant, cette dégradation du module et de la contrainte est quasi-réversible pour les échantillons vieillis à 40 °C puis séchés, contrairement aux échantillons qui ont subi un vieillissement à 70 °C. Dans le cadre des essais hors-plan, la dégradation du module de cisaillement est permanente, contrairement à la contrainte en cisaillement qui est partiellement recouvrable après séchage. Cette évolution des propriétés mécaniques statiques prouve la dépendance des propriétés mécaniques à la température de vieillissement. La dégradation permanente après vieillissement à 70 °C et celle des propriétés en cisaillement suggèrent l'influence de la présence d'eau notamment sur les propriétés de l'interface fibre/matrice. Ce phénomène conduit à une dégradation chimique irréversible causée par des interactions entre les molécules d'eau et le polymère. Par ailleurs des analyses vibratoires réalisées pendant les phases de vieillissement et de séchage ont révélé que le module dynamique élastique dépend principalement de la teneur en eau dans les composites. D'autre part, le suivi du module élastique pendant la phase de séchage confirme cette dépendance. Contrairement aux essais statiques, le suivi par analyses vibratoires montre un recouvrement quasi-total des propriétés élastiques dynamiques.

Ceci est lié au faible niveau de déformation de cette méthode qui ne permet pas de percevoir la dégradation permanente notamment après vieillissement à 70 °C.

Les analyses mécaniques dynamiques viennent confirmer les précédents résultats sur les mécanismes de dégradation thermiquement activés et leur réversibilité. Le comportement de la résine est significativement affecté par la teneur en eau importante lors du vieillissement à 70 °C avec l'apparition d'un deuxième pic sur la courbe du facteur d'amortissement ( $\tan \delta$ ). Un résultat similaire marque les résultats des composites vieillis à 70 °C. Cette dégradation permanente est aussi perceptible par l'évolution du module de conservation pendant le balayage en température pour les échantillons vieillis à 70 °C, alors qu'à 40 °C, une réversibilité quasi-totale est observée. Cependant, l'augmentation de la température de transition vitreuse après élimination de la quantité d'eau absorbée dans les deux cas est synonyme d'un phénomène de post-cuisson induit par la température du vieillissement. Cette dépendance à la température permet de suggérer qu'il existe une synergie entre vieillissement physique (gonflement, plastification), vieillissement chimique (hydrolyse) et post-polymérisation.

La dépendance des différentes propriétés mécaniques à la température de vieillissement ne permet pas de conclure sur la durabilité du composite de substitution par rapport au matériau de référence. À 70 °C, les mécanismes de dégradation sont activés thermiquement induisant une altération de la structure chimique et donc un vieillissement irréversible. Tandis qu'à 40 °C, ces mécanismes sont majoritairement réversibles même après des longues durées d'immersion. Cependant, la dégradation des propriétés en cisaillement alerte sur la compatibilité entre l'ensimage des fibres et la matrice et donc la qualité de l'adhésion fibre/matrice.

Dans une dernière partie, nous avons étudié la recyclabilité du composite de substitution FC / Elium. L'objectif de cette étude était de présenter, pour la première fois, les progrès réalisés dans la manière de recycler un composite acrylique thermoplastique renforcé de fibres de carbone ; celui-ci étant destiné à une utilisation en milieu marin par conservation de l'alignement et des propriétés mécaniques du renfort initial d'une part, et en réutilisant la matrice Elium 188-O re-polymérisée d'autre part.

En collaborant avec la société ARKEMA, il a été montré que la méthode de dépolymérisation par pyrolyse sur une plage de température allant de 350 °C à 450 °C sous azote permet de décomposer et volatiliser la matrice. Le bilan matière est d'environ 98 % avec 72 % de fibres. La purification par distillation du résidu liquide après condensation des gaz permet de récupérer le monomère méthacrylate de méthyle (MAM) d'une pureté supérieure à 99 % avec un rendement avoisinant 55 %. Ce monomère récupéré a été utilisé pour la formulation d'une nouvelle résine Elium 188-O recyclée.

Une optimisation de la méthode d'infusion sous vide, en vue de minimiser la quantité de résine utilisée pour la mise en forme des composites partiellement et totalement recyclés, a été menée. Les résultats de calcul des taux volumiques des différents constituants et d'observation microscopiques de la microstructure ont permis de valider l'emploi d'un tissu d'arrachage supplémentaire en dessous de la

face inférieure permettant de mieux drainer la résine tout en évitant d'avoir des zones sèches. Cependant, cette méthode conduit à un taux volumique de fibre inférieur à celui du composite de référence (fibres vierges et matrice vierge).

Des analyses thermogravimétriques sur les fibres vierges et recyclées ont mis en évidence la dégradation de la couche d'ensimage à base de polymères organiques déposés sur les fibres vierges. De plus, la stabilité des fibres recyclées jusqu'à 600 °C indique que le résidu polymère sur les fibres est négligeable. L'analyse par observations microscopique de la surface des fibres recyclées montre des résidus localisés de polymère sur la surface des fibres. Les différences constatées lors de la mesure des diamètres des fibres sur plusieurs échantillons sont révélatrices de la dégradation de la couche d'ensimage, qui fait approximativement 300 nm d'épaisseur. En outre, des analyses de la composition chimique de la surface des fibres montrent l'apparition de molécules oxygénées présentes à la surface des fibres recyclées. Ceci est une caractéristique des fibres traitées par oxydation comme c'est le cas des fibres utilisées dans cette étude. Ces constatations renforcent l'hypothèse de la décomposition de la couche d'ensimage sur la surface des fibres recyclées par pyrolyse.

Les limitations géométriques liées aux dimensions du réacteur utilisé et donc de la géométrie des fibres recyclées oblige la réalisation d'essais de traction sur des éprouvettes non normalisées. Pour démontrer la preuve de l'usage de cette géométrie, des essais de comparaison avec des éprouvettes normalisées ont été réalisés. Si le module d'élasticité est quasiment invariant, la baisse d'environ 10 % de la contrainte à la rupture est liée à la rupture prématurée des mèches des fibres sur les bords des « petites » éprouvettes entraînant un décollement des talons. Des essais de traction sur les matériaux semi-recyclés et totalement recyclés sont alors réalisés. L'écart des résultats par rapport au matériau de référence est inférieur à 3% d'où la conclusion sur les bonnes propriétés des fibres recyclées. Des essais de cisaillement interlaminaire réalisés afin de vérifier la qualité de l'interface fibre/matrice montrent que l'adhésion des fibres recyclées avec les matrices vierge et recyclée est améliorée d'au moins 30% par rapport au matériau de référence. Des analyses mécaniques dynamiques sur les composites confirment ces résultats. Des températures de transition vitreuse plus importantes avec des pics de la courbe du facteur d'amortissement moins important indiquent une mobilité moléculaire réduite. Cette différence est directement liée aux conditions de polymérisation différentes en utilisant les fibres de carbone recyclées. De plus, les résultats sur les résines non renforcées indiquent que peu de différences sont notées entre le polymère vierge et le polymère recyclé.

Tous ces résultats indiquent alors que la méthode de pyrolyse employée dans le cadre de cette étude permet de récupérer des fibres de carbone tout en conservant leurs propriétés mécaniques et leurs dimensions. De plus, cette méthode permet la récupération et la ré-polymérisation de la résine Elium. Il s'agit alors d'une valorisation matière permettant une réutilisation à l'identique des matériaux de référence destinés à une application marine.

En complément de cette preuve de concept du recyclage des composites FC / Elium, les mécanismes de dégradation thermique de la résine Elium et du composite Elium / FC ont été étudiés à l'échelle laboratoire par des analyses thermogravimétriques sous azote. Une analogie est trouvée entre les mécanismes de décomposition de la résine Elium et les données de la littérature sur la dégradation d'un PMMA polymérisé par voie radicalaire. Une dégradation « multi-étages » caractérise la réaction de décomposition de la résine Elium et du composite FC / Elium. Des essais à des vitesses de chauffe différentes ont également permis de montrer que l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du composite est 70% plus importante que celle relative de la matrice seule.

Enfin, différentes perspectives peuvent être proposées pour compléter ces travaux de thèse. Tout d'abord, il serait intéressant d'approfondir l'étude des propriétés mécaniques du composite FC/Elium telles que les propriétés en fatigue ainsi que la résistance à l'impact en vue d'une application dans le nautisme. Des vieillissements de plus longue durée à d'autres températures intermédiaires permettront de décorrélérer la dépendance des mécanismes de vieillissement aux phénomènes thermiquement activés afin de pouvoir proposer une extrapolation fiable à long terme de la tenue en service des structures en service.

De plus, il serait intéressant de valider ou infirmer les hypothèses émises sur la qualité de l'adhésion fibre/matrice dans ce cas d'étude et aussi de travailler sur l'optimisation de la comptabilisation fibres de carbone/ Elium par des traitements thermiques, chimiques ou par irradiation plasma. Par ailleurs, il serait opportun de se concentrer sur les effets des différents traitements de surfaces des FC vis-à-vis de leurs propriétés mécaniques et de leurs éventuels effets par rapport aux mécanismes de vieillissement.

Il serait également intéressant d'approfondir l'étude de l'impact de cette méthode de recyclage sur les propriétés physiques et mécaniques de fibres de carbone. Dans cette approche, des analyses supplémentaires à l'échelle des fibres telles que la tension de surface, la résistance au cisaillement interfacial ainsi que des essais de traction sur fibres unitaires seraient intéressantes. De plus, en lien avec l'objectif ultime de la thèse de développer un matériau durable et recyclable, l'étude de la durabilité des composites recyclés tout comme la recyclabilité après vieillissement serait indispensable.

Enfin, l'évaluation de la viabilité environnementale et financière de la méthode de recyclage proposée dans cette étude serait importante. Des modèles de calcul des coûts du cycle de vie et d'évaluation environnementale peuvent être développés pour quantifier les impacts financiers et environnementaux de la méthode de recyclage par dépolymérisation en la comparant à un panel de techniques de recyclage qui sont maintenant disponibles industriellement mais qui n'offrent généralement pas une valorisation matière totale à l'identique.

# LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Répartition du marché international par type de fibre de renfort (en volume) [15] .....	15
Figure 1-2 : Taux de pénétration (poids des composites par rapport au poids de tous les matériaux utilisés) pour les principales industries en 2019 [15] .....	16
Figure 1-3 : Plan du chapitre 1 : État de l'art .....	18
Figure 1-4 : Chasseurs de mines français (en jaune les robots sous-marins) [Wikipédia] .....	23
Figure 1-5 : Les principaux types d'armures utilisées pour le tissage des tissus [31] .....	26
Figure 1-6 : Illustration schématique des composants de l'interphase entre fibre et matrice dans un composite ([32]adapté de [33]) .....	27
Figure 1-7 : Images du MEB des différentes fibres de carbones : a) non-ensimées, b) ensimées avec un agent « HIT » et c) ensimées avec un agent « J-1 » [39].....	31
Figure 1-8 : Diagramme de phase du durcissement isotherme pour un système thermodurcissable [61] .....	34
Figure 1-9 : Molécule du vinylester insaturé [66] .....	35
Figure 1-10 : Réticulation de la Vinylester [61].....	36
Figure 1-11 : Polymérisation radicalaire du monomère de méthacrylate de méthyle (MMA) en polymère de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) avec initiateur de peroxyde [79] .....	38
Figure 1-12 : Viscosité complexe du système de résine acrylique ( $\eta^*$ ) en fonction de la température [78] .....	39
Figure 1-13 : Principe du moulage au contact [31] .....	41
Figure 1-14 : Infusion du pont du voilier monocoque Mini 6.50 d'ARKEMA en 2016 [85].....	41
Figure 1-15 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère thermoplastique [88].	43
Figure 1-16 : Schématisation de la diffusion de l'eau par une approche moléculaire [100] .....	45
Figure 1-17 : Schématisation des effets de plastification d'une macromolécule d'un polymère [99] ..	48
Figure 1-18 : Mécanisme général de l'hydrolyse des polyesters et des polyamides [111] .....	50
Figure 1-19 : Changement de masse pendant l'immersion dans l'eau de mer des composites (a) fibres de verre / polyester et (b) fibres de carbone / polyester [112].....	51
Figure 1-20 : Résistance à la traction de la fibre de verre E après immersion dans l'eau [119] .....	52
Figure 1-21 : Phénomène de la diffusion capillaire [120] .....	53
Figure 1-22 : Schéma récapitulatif des localisations et mécanismes d'endommagement d'un composite à matrice polymère dû à l'absorption d'eau (adapté de [132] et de [133]).....	54
Figure 1-23 : Schématisation des étapes successives de la formation d'une cloque [99] .....	55
Figure 1-24 : Effet du vieillissement dans l'eau distillée à 60 °C sur la variation de Tg d'un composite époxy/fibre de carbone [139].....	57
Figure 1-25 : Courbes de contrainte-déformation typiques des composites (a) [(0/90) <sub>3</sub> ] et (b) [(± 45) <sub>3</sub> ] pour différentes conditions de vieillissement d'un composite fibre de verre/PA66 [148] .....	58
Figure 1-26 : Résultats des essais de cisaillement interlaminaire sur un composite époxy/fibres de verre vieilli en immersion dans l'eau déminéralisée à 50 °C pendant 4800 h [150] .....	59
Figure 1-27 : Évolution de la teneur en eau lors d'un vieillissement dans l'eau de mer de la résine Elium à 25, 40 et 60 °C [13] .....	60
Figure 1-28 : Évolution de la contrainte de rupture en traction après vieillissement dans l'eau de mer à 3 températures différentes de la résine Elium 190 [13].....	61
Figure 1-29 : Courbes contrainte-déformation d'un composite Elium/fibres de carbone avant et après vieillissement : Éprouvettes quasi-isotropiques (gauche) et à +45°/-45° (droite) [13] .....	61

Figure 1-30 :Résumé des résultats d'ILSS de chaque système de matériaux à l'état non-vieilli, vieilli dans l'eau déionisée à 35 °C pendant 28 jours et dans un hydrocarbure (diesel) à 23 °C pendant 7 jours [173].	63
Figure 1-31 : Schéma représentant l'influence des essais de vieillissement hydrothermique sur le comportement des composites stratifiés à renfort fibreux (adapté de [180])	64
Figure 1-32 : Schématisation des courbes de prise de masse en fonction de la racine carrée du temps [124]	66
Figure 1-33 : Élément de volume [87]	68
Figure 1-34: Illustration de la teneur en eau en fonction de la racine carrée du temps [185]	70
Figure 1-35 : Composite à renfort UD : a) les bords en gris sont les bords concerné par la diffusion capillaire et b) modèle d'écoulement capillaire [218]	81
Figure 1-36 : Taux de recyclage global en 2019 (%) [15]	82
Figure 1-37 : Bateaux mis sur le marché dans le passé et fin de vie estimée [222]	83
Figure 1-38 : Répartition massique des composants des bateaux de plaisance [224]	85
Figure 1-39 : Filière de déconstruction des BPHU en France [230]	87
Figure 1-40 : Réseau de déconstruction des BPHU – Donnés du projet BoatDIGEST [234]	88
Figure 1-41 : Organigramme de gestion des bateaux en fin de vie (adapté de [222])	89
Figure 1-42 : Procédure de pesage d'un mât en fibre de carbone [240]	90
Figure 1-43 : L'évolution du nombre des publication scientifiques en utilisant «fiber reinforced polymer composite recycling » comme mots-clés. Données SCOPUS (09/09/2020)	91
Figure 1-44 : Procédés de recyclage et de valorisation des matériaux composites organiques (adapté de [103])	92
Figure 1-45 : a) Fibres de carbone recyclées par broyage [243], b) Granulés (pellets) fibres de carbone recyclés / matrice thermoplastique [243], c) Fibres de carbonés recyclées par pyrolyse sur lit fluidisé [262] et d) Non tissé (mat de fibres recyclées) [243]	96
Figure 1-46 : Observation microscopique de la surface des fibres de carbone récupérées après une alcoololyse (98% de la résine époxy éliminée) [277]	97
Figure 1-47 : Schéma de la méthode de recyclage par mélange à faible cisaillement [284]	100
Figure 2-1 : Scheme of the aging methodology	113
Figure 2-2: ILSS device (left) and test diagram (right) for rectangular laminates	114
Figure 2-3 : Experimental data and model results of water absorption as a function of the square root of the immersion time of (a) VE and (b) Elium resin specimens immersed in water at 70 °C.	115
Figure 2-4: Evolution of water absorption as function of the square root of the immersion time of (a) CF / VE and (b) CF / Elium composite specimens	117
Figure 2-5: SEM pictures of the microstructure of CF / VE (left) and CF / Elium composite (right) before aging	117
Figure 2-6 : Evolution of water content during drying test at 40 °C of Elium (a) and vinylester (b) neat resin and composite samples	118
<i>Figure 2-7 : SEM graphs of the cross section surface of both materials for unaged (a and c) and aged (b and d) specimens</i>	124
Figure 2-8 : Tensile stress-strain curves of 0°/90° specimens : (a) unaged CF / VE specimens, (b) aged CF / VE specimens, (c) unaged CF / Elium specimens and (d) aged CF / Elium specimens	125
Figure 2-9 : Tensile modulus (a) and ultimate tensile strength (b) properties obtained by longitudinal tensile test for both aged and unaged CF / Elium and CF / Elium CF / VE samples	126
Figure 2-10 : Tensile stress-strain curves of +45°/-45° (a) unaged CF / VE specimens, (b) aged CF / VE specimens, (c) unaged CF / Elium specimens and (d) aged CF / Elium specimens	126
Figure 2-11 : Shear modulus (a) and ultimate tensile strength (b) properties obtained by off-axis tensile test for both aged and unaged CF / VE and CF / Elium specimens	127

Figure 2-12 : ILSS force-deformation curves of (a) unaged CF / VE specimens, (b) aged CF / VE specimens, (c) unaged CF / Elium specimens and (d) aged CF / Elium specimens .....	129
Figure 2-13 : Short beam strength properties obtained by ILSS test for both aged and unaged CF / Elium and CF / VE specimens .....	130
Figure 2-14: Aging methodology scheme .....	138
Figure 2-15: Elium neat resin water uptake curves measured as % of weight increase vs. time in square root of hours .....	140
Figure 2-16: Moisture content vs. drying time of (a) neat resin and (b) CF reinforced composite dried at 40 °C after aging. Dashed curves represent Fickian desorption model results .....	142
Figure 2-17 : Elium 188-O neat resin experimental results versus numerical models for DMA samples aged at : a) 40°C and b) 70°C .....	146
Figure 2-18: CF / Elium composite experimental aging results versus numerical models for tensile (250×25×2.5 mm <sup>3</sup> ) samples aged at : a) 40 °C and b) 70 °C .....	146
Figure 2-19 : Stress-strain curves of tensile test on [0/90] <sub>4</sub> samples at unaged, aged at 40 °C (a) and 70 °C (b) and dried after aging states .....	149
Figure 2-20: The evolution of tensile modulus (a, c) and tensile strength (b, d) from longitudinal tensile test performed on samples at reference (unaged), aged at both 40 °C and 70 °C and dried after aging. ....	149
Figure 2-21 : Stress-strain curves of tensile test on [+45/-45] <sub>4</sub> samples at unaged, aged at 40 °C (a) and 70 °C (b) and dried after aging states .....	151
Figure 2-22: Off-axis tensile test results represented by shear modulus (a and c) and shear strength (b and d) performed on samples at reference (unaged), aged at both 40 °C and 70 °C and dried after aging .....	151
Figure 2-23: Modal analysis results represented by dynamic elastic modulus performed on [0/90] <sub>4</sub> and [+45/-45] <sub>4</sub> samples at reference (unaged), aged at 40 °C (a, b) and 70 °C (c, d) and dried after aging .....	152
Figure 2-24 : DMA loss factor (a, c and e) and storage modulus (b, d and f) results of unaged, aged at 40 °C and dried samples of neat Elium resin and CF/Elium composites .....	156
Figure 2-25 : DMA loss factor (a, c and e) and storage modulus (b,d and f) results of unaged, aged at 70 °C and dried samples of neat Elium resin and CF/Elium composites .....	157
Figure 3-1: Water jet cutting machine (a) and discs cut with the desired diameter (b).....	174
Figure 3-2: Reactor overview (a), filling the bottom of the reactor (b).....	174
Figure 3-3: Recycled carbon fibre inside the reactor (a), after extraction from the reactor (b); Recovered liquid crude MMA monomer (c).....	176
Figure 3-4: (a) Used vacuum distillation setup, (b) distillation input liquid (dark) and distillate (transparent) and (c) Recycled Elium 188-O (rElium) resin obtained from polymerisation of recycled MMA.....	178
Figure 3-5 : rCF/Elium resin infusion layup to optimise the process for circular fabric geometries (left) and infused composite disc (right) .....	179
Figure 3-6: SEM images with identical scale of polished section from : a) reference CF/Elium, b) rCF/vElium with peel ply on top side and c) rCF/vElium with peel ply at both top and bottom sides.....	180
Figure 3-7: Infused rCF discs : a) with virgin Elium resin and b) with recycled Elium resin.....	180
Figure 3-8: SEM pictures showing the microstructure of: reference composite (a and b), rCF/vElium (c and d) and rCF/rElium (e and f) .....	181
Figure 3-9: Thermogravimetric analysis (TG) and derivative thermogravimetric analysis (dTG) of vCF and rCF at 2, 5 and 10 °C/min scanning rates under nitrogen atmosphere .....	184
Figure 3-10: SEM images of virgin (a and b ) and recovered (c and d) carbon fibres .....	184
Figure 3-11: vCF and rCF diameter measurements distribution .....	185

Figure 3-12: SEM images with Energy Dispersive X-Ray (EDX) analysis on vCF surface (a) and residual impurities on rCF surfaces (b and c).....	186
Figure 3-13: Uniaxial quasi-static tensile stress-strain curves of 0°/90° specimens of : (a) reference 250×25 samples, (b) reference 125×12.5 samples, (c) rCF/vElium and (d) rCF/rElium .....	187
Figure 3-14: Tensile Young modulus (a), ultimate tensile strength (b) and relative tensile strain at breaking (c) obtained by longitudinal tensile test on reference, semi-recycled and fully-recycled composites .....	188
Figure 3-15: ILSS load-displacement curves of (a) reference samples, (b) rCF/vElium samples and (c) rCF/rElium samples.....	190
Figure 3-16: Comparison of (a) maximum load and (b) calculated Interlaminar Shear Strength for reference, semi-recycled and full recycled composites .....	190
Figure 3-17: DMA loss factor (a and c) and storage modulus (b and d) results as a function of temperature of different composites and resins samples .....	192
Figure 3-18: Mécanisme de dégradation thermique du PMMA [362] .....	195
Figure 3-19: Liquides du monomère MAM brut récupérés à (a) 350 °C pendant 1,5 h, (b) 400 °C pendant 1 h, (c) 400 °C pendant 2 h et (d) 450 °C pendant 1 h [374].....	195
Figure 3-20 : Exemples de thermogrammes d'ATG sur a) PMMA [374] et b) Résine Elium [278]...	196
Figure 3-21 : Thermogrammes ATG/dTG de la dégradation de la résine Elium 188-O sous différentes vitesses de chauffe : a) 2 °C/min, b) 5 °C/min, c) 10 °C/min et d) 20 °C/min.....	197
Figure 3-22 : Thermogrammes ATG et dTG sous azote d'un PMMA synthétisé par voie anionique (Altuglas 9335).....	198
Figure 3-23 : Thermogrammes TG/dTG de la dégradation du composite Elium/FC sous différentes vitesses de chauffe : a) 2 °C/min, b) 5 °C/min, c) 10 °C/min et d) 20 °C/min.....	199
Figure 3-24 : (a) Thermogrammes TG/dTG de la dégradation du composite Elium/FC à l'état séché et non séché à 10 °C/min et b) thermogrammes TG/dTG de la dégradation de la matrice Elium, des fibres de carbone et du composite Elium/FC à 10 °C/min sous les mêmes conditions.....	200
Figure 3-25 : Suivi de l'évolution de $\ln(\beta)$ en fonction de $(1000/T\alpha)$ à différents taux de conversion au court de la réaction de dégradation de la résine Elium (gauche) et du composite Elium/FC (droite) .	202
Figure 3-26 : Évolution de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition en fonction du taux de conversion .....	203
Figure 3-27 : Thermogrammes ATG/dTG de la dégradation de la résine Elium 188-O recyclée sous différentes vitesse de chauffe : a) 10 °c/min et b) 20 °C/min.....	204

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Comparatif performances/coûts de quelques composites par rapport au métaux [20]....	20
Tableau 1-2 : Les avantages des composites dans l'industrie marine [21].....	20
Tableau 1-3: Évolution du nombre de bateaux de plaisance et autres unités produits en France [23] (les bateaux « divers » concerne essentiellement les kayaks) .....	22
Tableau 1-4 : Propriétés des fibres de verre [26,27].....	24
Tableau 1-5 : Fibres employées pour la voile de compétition [20] .....	25
Tableau 1-6 : Quelques propriétés des grandes familles de résines thermodurcissables [27,31].....	33
Tableau 1-7 : Comparaison des propriétés mécaniques des résines Époxy et Elium .....	39
Tableau 1-8 : Caractéristiques de plastification de quelques polymères thermodurcissables [88] et du polyamide 6 [109] .....	48
Tableau 1-9 : Nombre et poids des BPHU en Norvège en 2013 et estimation pour 2020 et 2030 .....	84
Tableau 1-10 : Tableau récapitulatif des différents traitements présentés. ....	98
Table 2-1 : Comparison of the physical and mechanical properties of Elium 188-O and VE resin ...	111
Table 2-2 : Processing parameters of infused composite plates .....	112
Table 2-3 Identification of water diffusion parameters into vinylester and Elium neat resins via data fitting .....	121
Table 2-4 : Identification of water diffusion parameters into CF / VE and CF / Elium composites via data fitting .....	123
Table 2-5 : Mechanical and thermomechanical properties of Elium 188-O neat resin at 25 °C with 3% of BPO peroxide initiator [154,306].....	135
Table 2-6 : Constituent volume fractions of Elium 188-O / CF laminates.....	136
Table 2-7 : Carter & Kibler model results for neat Elium and CF / Elium composite samples aged at 40 °C and 70 °C.....	147
Table 2-8: Desorption model results for neat Elium resin and CF / Elium composite samples aged at 40 °C and 70 °C and dried at 40 °C.....	148
Table 3-1: Calculated constituent volume fraction of infused laminates .....	171
Table 3-2 : Depolymerisation process results .....	175
Table 3-3 : Quantitative summary of two depolymerisations MMA and by-products.....	177
Table 3-4: Constituent's volume fractions calculated to optimise the resin infusion layup for rCF discs .....	179
Table 3-5: Results of the calculations of constituent's volume and weight fractions and the fabric areal weight.....	182
Tableau 3-6 : Température à 5% de dégradation et du pic de dTG en fonction de la vitesse de chauffe de la résine Elium 188-O.....	198
Tableau 3-7 : Température à 5% de dégradation et température du pic de dTG en fonction de la vitesse de chauffe du composite Elium 188-O/FC.....	200
Tableau 3-8 : Comparaison des résultats de la dégradation de la résine Elium 188-O avant et après dépolymérisation par pyrolyse et re-polymérisation .....	204

# RÉFÉRENCES

- [1] Hasson DF, Crowe CR. *Materials for marine systems and structures*. vol. 28. Academic Press; 1998.
- [2] Summerscales J. *Durability of Composites in the Marine Environment*. In: Davies P, Rajapakse YDS, editors. *Durab. Compos. a Mar. Environ. Solid Mech. Its Appl.*, vol. 208, Dordrecht: Springer Netherlands, 2014; 2014, p. 1–13. doi:10.1007/978-94-007-7417-9\_1.
- [3] Harvey JA. *Chemical and physical aging of plastics*. In: Kutz M, editor. *Handb. Environ. Degrad. Mater.*, vol. 1, Norwich, NY: Elsevier; 2005, p. 153–63. doi:10.1016/B978-081551500-5.50009-4.
- [4] Bouchart M, Oiknine L. *Mission de conseil et d’assistance pour la mise en œuvre du plan régional d’élimination et de gestion des déchets dangereux*. 2014.
- [5] Goodship V. *Management, recycling and reuse of waste composites*. CRC Press. Woodhead Publishing Limited; 2010. doi:10.1533/9781845697662.
- [6] Shen C-H, Springer GS. *Effects of moisture and temperature on the tensile strength of composite materials*. *J Compos Mater* 1977;11:2–16. doi:10.1177/002199837701100102.
- [7] Bonniau P, Bunsell AR. *A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites*. *J Compos Mater* 1981;15:272–93. doi:10.1177/002199838101500306.
- [8] Kootsookos A, Mouritz AP. *Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites*. *Compos Sci Technol* 2004;64:1503–11. doi:10.1016/j.compscitech.2003.10.019.
- [9] Regazzi A, Corn S, Ienny P, Bergeret A. *Coupled hydro-mechanical aging of short flax fiber reinforced composites*. *Polym Degrad Stab* 2016;130:300–6. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.016.
- [10] Le Duigou A, Davies P, Baley C. *Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites*. *Polym Degrad Stab* 2009;94:1151–62. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.025.
- [11] Davies P. *Towards More Representative Accelerated Aging of Marine Composites*. *Adv. Thick Sect. Compos. Sandw. Struct.*, Cham: Springer International Publishing; 2020, p. 507–27. doi:10.1007/978-3-030-31065-3\_17.
- [12] Choqueuse D, Davies P, Mazéas F, Baizeau R. *Aging of Composites in Water: Comparison of Five Materials in Terms of Absorption Kinetics and Evolution of Mechanical Properties*. *High Temp. Environ. Eff. Polym. Compos. 2nd Vol.*, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International; 1997, p. 73-73–24. doi:10.1520/STP11369S.
- [13] Davies P, Le Gac P-Y, Le Gall M. *Influence of Sea Water Aging on the Mechanical Behaviour of Acrylic Matrix Composites*. *Appl Compos Mater* 2017;24:97–111. doi:10.1007/s10443-016-9516-1.
- [14] Yan L, Chou N. *Effect of water, seawater and alkaline solution ageing on mechanical properties of flax fabric/epoxy composites used for civil engineering applications*. *Constr Build Mater* 2015;99:118–27. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.09.025.
- [15] Reux F. *JEC Observer : Overview of the global composite market 2019-2024*. 2020.
- [16] *Le JEC observer : Une vision globale du marché des composites*. *JEC Compos Mag* 2020.
- [17] Moreau R. *L’Impact Environnemental Du Nautisme Une Approche Du Cycle De Vie Pour Une Plaisance Bleue*. 2009.
- [18] Creus J, Sabot R, Refait P. *Corrosion et protection des métaux en milieu marin*. *Téchniques de l’ingénieur* 2019;COR620V2.
- [19] Davies P, Choqueuse D. *Ageing of composites in marine vessels*. *Ageing Compos.*, Elsevier; 2008, p. 326–53. doi:10.1533/9781845694937.2.326.
- [20] Pascal Casari, Davies P, Choqueuse D, Devaux H. *Applications marines des matériaux composites - Cas des voiliers de compétition*. *Téchniques de l’ingénieur* 2008;AM5655V1.
- [21] Bai Y, Jin W-L. *Marine Composite Materials and Structure*. *Mar. Struct. Des.*, Elsevier; 2016, p. 19–37. doi:10.1016/B978-0-08-099997-5.00002-2.

- [22] Direction générale des infrastructures des transports et de la mer. La plaisance en chiffres. 2017.
- [23] Fédération des industries nautiques. Les chiffres clés du nautisme 2016-2017 (édition 2018). 2018.
- [24] F.W. Wendt, H. Liebwitz, N. Perrone. *Mechanics of Composite Materials*. Philadelphia: Elsevier; 1970. doi:10.1016/C2013-0-01562-9.
- [25] Witten E, Mathes V. The Market for Glass Fibre Reinforced Plastics (GRP) in 2019. 2019.
- [26] Chalmers DW. The properties and uses of marine structural materials. *Mar Struct* 1988;1:47–70. doi:10.1016/0951-8339(88)90010-X.
- [27] Gay D. *Composite Materials: Design and Applications*, Third Edition. 2014.
- [28] Fitzer E, Manocha LM. *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*. Berlin, Heidelberg, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1998. doi:10.1007/978-3-642-58745-0.
- [29] Witten E, Mathes V, Sauer M, Kühnel M. *Composites Market Report 2018: Market developments, trends, outlooks and challenges*. 2018.
- [30] Holmes M. Global carbon fibre market remains on upward trend. *Reinf Plast* 2014;58:38–45. doi:10.1016/S0034-3617(14)70251-6.
- [31] Berthelot J-M. *Mécanique des Matériaux et Structures Composites*. 2010.
- [32] Bergeret A, Krawczak P. Liaison renfort / matrice- Définition et caractérisation. *Téchniques de l'ingénieur* 2006;AM5305 V1.
- [33] Herrera-Franco PJJ, Drzal LT. Comparison of methods for the measurement of fibre / matrix adhesion in composites. *Composites* 1992;23:2–27. doi:10.1016/0010-4361(92)90282-Y.
- [34] Dilsiz N, Erinç NK, Bayramli E, akovali G. Surface energy and mechanical properties of plasma-modified carbon fibers. *Carbon N Y* 1995;33:853–8. doi:10.1016/0008-6223(94)00181-X.
- [35] Bismarck A, Kumru ME, Springer J, Simitzis J. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems. *Appl Surf Sci* 1999;143:45–55. doi:10.1016/S0169-4332(98)00929-5.
- [36] Park JM, Quang ST, Hwang BS, DeVries KL. Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission. *Compos Sci Technol* 2006;66:2686–99. doi:10.1016/j.compscitech.2006.03.014.
- [37] Chen X, Farber M, Gao Y, Kulaots I, Suuberg EM, Hurt RH. Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces. *Carbon N Y* 2003;41:1489–500. doi:10.1016/S0008-6223(03)00053-8.
- [38] Dilsiz N, Wightman JP. Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. *Carbon N Y* 1999;37:1105–14. doi:10.1016/S0008-6223(98)00300-5.
- [39] Zhang RL, Zhang JS, Zhao LH, Sun YL. Sizing agent on the carbon fibers surface and interface properties of its composites, 2015. doi:10.1007/s12221-015-0657-x.
- [40] Hashimoto Y, Shimizu Y, Mikio Nakagawa. Carbon fiber sizing agent, carbon fiber strand, and fiber-reinforced composite. US 2014/0227516 A1, 2014.
- [41] Thomason JL. Glass fibre sizing: A review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;127:105619. doi:10.1016/j.compositesa.2019.105619.
- [42] Song W, Gu A, Liang G, Yuan L. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. *Appl Surf Sci* 2011;257:4069–74. doi:10.1016/j.apsusc.2010.11.177.
- [43] Kim J-K, Mai Y-W, Mai Y-W. *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*. vol. 2. Elsevier. Elsevier; 1998. doi:10.1016/B978-0-08-042695-2.X5000-3.
- [44] Zhang J. Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial properties of carbon fiber 2012.
- [45] Scola DA, Basche M. *Treatment of carbon fibres*, 1973.
- [46] Morra M, Occhiello E, Garbassi F, Nicolais L. Surface studies on untreated and plasma-treated carbon fibers. *Compos Sci Technol* 1991;42:361–72. doi:10.1016/0266-3538(91)90063-U.
- [47] Tiwari S, Bijwe J. Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. *Procedia Technol* 2014;14:505–12. doi:10.1016/j.protecy.2014.08.064.
- [48] Erden S, Ho KKC, Lamoriniere S, Lee AF, Yildiz H, Bismarck A. Continuous atmospheric plasma oxidation of carbon fibres: Influence on the fibre surface and bulk properties and adhesion to polyamide 12. *Plasma Chem Plasma Process* 2010;30:471–87. doi:10.1007/s11090-

- 010-9227-6.
- [49] Yumitori S. Effect of anodic oxidation of coal tar carbon fibre on adhesion in epoxy matrix : Part 1 . Comparison between H<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and NaOH solutions 1996:1051–8.
- [50] Fukunaga A, Ueda S. Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices. *Compos Sci Technol* 2000;60:249–54. doi:10.1016/S0266-3538(99)00118-9.
- [51] Morgan P. *Carbon Fibers and Their Composites*. vol. 210. Taylor & Francis Group; 2005.
- [52] Sugiura N, Maki N. Sizing agent for carbon fiber, method for sizing carbon fiber by said sizing agent, sized carbon fiber and knitted or woven fabric using said carbon fiber, 2006. doi:10.1038/incomms1464.
- [53] Broyles NS, Chan R, Davis RM, Lesko JJ, Riffle JS. Sizing of carbon fibres with aqueous solutions of poly(vinyl pyrrolidone). *Polymer (Guildf)* 1998;39:2607–13. doi:10.1016/S0032-3861(97)00562-4.
- [54] Drzal LT, Rich MJ, Koenig MF, Lloyd PF. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: II. The Effect of Fiber Finish. *J Adhes* 1983;16:133–52. doi:10.1080/00218468308074911.
- [55] Dai Z, Shi F, Zhang B, Li M, Zhang Z. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. *Appl Surf Sci* 2011;257:6980–5. doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.047.
- [56] Piggott MR. The interface in carbon fibre composites. *Carbon N Y* 1989;27:657–62. doi:10.1016/0008-6223(89)90199-1.
- [57] Baley C, Davies P, Grohens Y, Dolto G. Application of Interlaminar Tests to Marine Composites. A Literature Review. *Appl Compos Mater* 2004. doi:10.1023/B:ACMA.0000012902.93986.bf.
- [58] Moyen de production pour la réalisation et la conception de pièces en matériaux composites de l'entreprise MULTIPLAST n.d. <https://multiplast.eu/fr/l-entreprise/moyens-de-production.html> (accessed October 3, 2020).
- [59] Marsaudon Composites, un pied dans la course, l'autre en croisière. n.d. <https://www.boatindustry.fr/article/23166/marsaudon-composites-un-pied-course-l-croisiere> (accessed October 3, 2020).
- [60] Gillham JK. The formation and properties of network polymeric materials. 1978.
- [61] Farooq MU. Degradation of the composite fiber/matrix interface in marine environment. Florida Atlantic University, 2009.
- [62] Cain JJ, Post NL, Lesko JJ, Case SW, Lin Y-N, Riffle JS, et al. Post-Curing Effects on Marine VARTM FRP Composite Material Properties for Test and Implementation. *J Eng Mater Technol* 2006;128:34. doi:10.1115/1.2128425.
- [63] Bagis YH, Rueggeberg FA. The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. *Dent Mater* 2000;16:244–7. doi:10.1016/S0109-5641(00)00006-3.
- [64] Ziaee S, Palmese GR. Effects of temperature on cure kinetics and mechanical properties of vinyl-ester resins. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1999;37:725–44. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19990401)37:7<725::AID-POLB23>3.0.CO;2-E.
- [65] Matynia T, Worzakowska M, Tarnawski W. Synthesis of unsaturated polyesters of increased solubility in styrene. *J Appl Polym Sci* 2006. doi:10.1002/app.22898.
- [66] Mallick PK. *Composites Engineering Handbook*. University. Marcel Dekker, Inc; 1997.
- [67] Pritchard G. *Reinforced plastics durability*. Woodhead P. CRC Press LLC; 1999. doi:10.1533/9781845694876.186.
- [68] Herzog B, Gardner DJ, Lopez-Anido R, Goodell B. Glass-transition temperature based on dynamic mechanical thermal analysis techniques as an indicator of the adhesive performance of vinyl ester resin. *J Appl Polym Sci* 2005;97:2221–9. doi:10.1002/app.21868.
- [69] Chu W, Wu L, Karbhari VM. Durability evaluation of moderate temperature cured E-glass/vinylester systems. *Compos Struct* 2004;66:367–76. doi:10.1016/j.compstruct.2004.04.058.
- [70] Signor AW, VanLandingham MR, Chin JW. Effects of ultraviolet radiation exposure on vinyl ester resins: Characterization of chemical, physical and mechanical damage. *Polym Degrad Stab* 2003;79:359–68. doi:10.1016/S0141-3910(02)00300-2.
- [71] Arhant M, Davies P. Thermoplastic matrix composites for marine applications. In: Pemberton R, Summerscales J, Graham-Jones J, editors. *Mar. Compos. Des. Perform.*, Elsevier, 2019; 2019,

- p. 31–53. doi:10.1016/B978-0-08-102264-1.00002-9.
- [72] Van Rijswijk K, Bersee HEN, Jager WF, Picken SJ. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Choice of activator and initiator. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, Elsevier Ltd; 2006, p. 949–56. doi:10.1016/j.compositesa.2005.01.023.
- [73] van Rijswijk K, Lindstedt S, Vlasveld DPN, Bersee HEN, Beukers A. Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites. *Polym Test* 2006;25:873–87. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.05.006.
- [74] Agirregomezkorta A, Martínez AB, Sánchez-Soto M, Aretxaga G, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J. Impact behaviour of carbon fibre reinforced epoxy and non-isothermal cyclic butylene terephthalate composites manufactured by vacuum infusion. *Compos Part B Eng* 2012;43:2249–56. doi:10.1016/j.compositesb.2012.01.091.
- [75] Agirregomezkorta A, Sánchez-Soto M, Aretxaga G, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J. Effects of vacuum infusion processing parameters on the impact behavior of carbon fiber reinforced cyclic butylene terephthalate composites. *J Compos Mater* 2014;48:333–44. doi:10.1177/0021998312472218.
- [76] Arkema. Elium Resins For Marine Applications n.d.
- [77] Murray RE, Penumadu D, Cousins D, Beach R, Snowberg D, Berry D, et al. Manufacturing and Flexural Characterization of Infusion-Reacted Thermoplastic Wind Turbine Blade Subcomponents. *Appl Compos Mater* 2019;26:945–61. doi:10.1007/s10443-019-9760-2.
- [78] de Andrade Raponi O, Righetti de Souza B, Miranda Barbosa LC, Ancelotti Junior AC. Thermal, rheological, and dielectric analyses of the polymerization reaction of a liquid thermoplastic resin for infusion manufacturing of composite materials. *Polym Test* 2018;71:32–7. doi:10.1016/j.polymertesting.2018.08.024.
- [79] van Rijswijk K, Bersee HEN. Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites - An overview. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2007;38:666–81. doi:10.1016/j.compositesa.2006.05.007.
- [80] Murray RE, Swan D, Snowberg D, Berry D, Beach R, Rooney S. Manufacturing a 9-Meter Thermoplastic Composite Wind Turbine Blade. *32nd Tech Conf Am Soc Compos* 2017:29–43.
- [81] Bhudolia SK, Perrotey P, Joshi SC. Mode I fracture toughness and fractographic investigation of carbon fibre composites with liquid Methylmethacrylate thermoplastic matrix. *Compos Part B Eng* 2018;134:246–53. doi:10.1016/j.compositesb.2017.09.057.
- [82] Suc S. Arkema met à l'eau un monocoque recyclable conçu avec des matériaux issus de son innovation. *WwwArkemaCom* n.d.
- [83] Arkema 4, le nouveau Multi50 de Quentin Vlamynck, est à l'eau | Groupe JEC n.d. [http://www.jecomposites.com/knowledge/international-composites-news/arkema-4-quentin-vlamyncks-new-multi50-has-hit-water?utm\\_source=SalesForceMarketingCloud&utm\\_medium=email&utm\\_campaign=JEC+Composites+Market+News+N.+867](http://www.jecomposites.com/knowledge/international-composites-news/arkema-4-quentin-vlamyncks-new-multi50-has-hit-water?utm_source=SalesForceMarketingCloud&utm_medium=email&utm_campaign=JEC+Composites+Market+News+N.+867) (accessed October 3, 2020).
- [84] Berreur L, De Maillard B, Nösperger S. L'industrie française des matériaux composites. 2002.
- [85] Le mini 6.50 prototype d'Arkema 3, une expression d'innovation - Paris, France n.d. <https://trends.nauticexpo.fr/project-312034.html> (accessed October 3, 2020).
- [86] Parneix P, Lucas D. Les structures composites en construction navale militaire. *Téchniques de l'ingénieur* 2000;AM5660V1.
- [87] Crank J. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press; 1979.
- [88] Fayolle B, Verdu J. Vieillissement physique des matériaux polymères. *Tech L'Ingénieur* 2005;COR108V1.
- [89] Diamant Y, Marom G, Broutman LJ. The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins. *J Appl Polym Sci* 1981;26:3015–25. doi:10.1002/app.1981.070260917.
- [90] Adamson MJ. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *J Mater Sci* 1980;15:1736–45. doi:10.1007/BF00550593.
- [91] Thomason JL. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 1. Sample preparation, void content and interfacial strength. *Composites* 1995;26:467–75. doi:10.1016/0010-4361(95)96804-F.

- [92] Lee SB, Rockett T, Hoffman R. Interactions of water with unsaturated polyester, vinyl ester and acrylic resins. *Polymer (Guildf)* 1992;33:3691–3697.
- [93] Abadie MJM, Mekhissi K, Burchill PJ. Effects of processing conditions on the curing of a vinyl ester resin. *J Appl Polym Sci* 2002;84:1146–54. doi:10.1002/app.10403.
- [94] Apicella A, Nicolais L, Astarita G, Drioli E. Effect of thermal history on water sorption, elastic properties and the glass transition of epoxy resins. *Polymer (Guildf)* 1979;20:1143–8. doi:10.1016/0032-3861(79)90307-0.
- [95] Musto P, Ragosta G, Scarinzi G, Mascia L. Probing the molecular interactions in the diffusion of water through epoxy and epoxy-bismaleimide networks. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2002;40:922–38. doi:10.1002/polb.10147.
- [96] Thomason JL. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 2. Water absorption, voids and the interface. *Composites* 1995;26:477–85. doi:10.1016/0010-4361(95)96805-G.
- [97] Cukierman S, Halary JL, Monnerie L. Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems. *J Non Cryst Solids* 1991;131–133:898–905. doi:10.1016/0022-3093(91)90700-G.
- [98] Antoon MK, Koenig JL. Irreversible Effects of Moisture on the Epoxy Matrix in Glass-Reinforced Composites. n.d.
- [99] Verdu J. Action de l'eau sur les plastiques. *Téchniques de l'ingénieur* 2016;AM3165V1.
- [100] Brun E. Vieillessement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique. Université Joseph Fourier Grenoble I, 2009.
- [101] Merdas I, Thominet F, Tcharkhtchi A, Verdu J. Factors governing water absorption by composite matrices. *Compos Sci Technol* 2002;62:487–92. doi:10.1016/S0266-3538(01)00138-5.
- [102] Colin X, Verdu J. Humid ageing of organic matrix composites. *Solid Mech. its Appl.*, vol. 208, Springer Verlag; 2014, p. 47–114. doi:10.1007/978-94-007-7417-9\_3.
- [103] Krawczak P. Recyclage des composites. *Téchniques de l'ingénieur* 2011;AM 5 895 V.
- [104] Mortaigne B. Vieillessement des composites-Mécanismes et méthodologie d'étude. *Téchniques de l'ingénieur* 2005;AM5320 V1.
- [105] Davies P. Accelerated aging tests for marine energy applications. *Solid Mech. its Appl.*, vol. 208, Springer Verlag; 2014, p. 165–77. doi:10.1007/978-94-007-7417-9\_8.
- [106] Van Krevelen DW, Te Nijenhuis K. *Properties of Polymers*. Elsevier; 2009. doi:10.1016/B978-0-08-054819-7.00001-7.
- [107] Heman M-B. Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillessement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre. Université du Sud Toulon Var, 2008.
- [108] Lee Mekague ERJ, Keynolds JD, Halkias JE. Swelling and glass transition relations for epoxy materials in humid environment, II. *J Appl Polym Sci* 1978;22:1643–54.
- [109] Arhant M, Le Gac PY, Le Gall M, Burtin C, Briançon C, Davies P. Modelling the non Fickian water absorption in polyamide 6. *Polym Degrad Stab* 2016;133:404–12. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.001.
- [110] Xiao GZ, Shanahan MER. Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. *Polymer (Guildf)* 1998;39:3253–60. doi:10.1016/S0032-3861(97)10060-X.
- [111] Richaud E, Verdu J. Vieillessement chimique des polymères - Cinétique de dégradation. *Téchniques de l'ingénieur* 2016;AM3152V2.
- [112] Kootsookos A, Mouroutz a P, St John N a. Comparison of the seawater durability of carbon and glass polymer composites. *Proc ICCM-13* 2001.
- [113] Regazzi A. Contribution à l'étude du vieillessement couplée thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin. Mines ParisTech, 2013.
- [114] Capiel G, Uicich J, Fasce D, Montemartini PE. Diffusion and hydrolysis effects during water aging on an epoxy-anhydride system. *Polym Degrad Stab* 2018;153:165–71. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.030.
- [115] Krauklis, Gagani, Echtermeyer. Long-Term Hydrolytic Degradation of the Sizing-Rich Composite Interphase. *Coatings* 2019;9:263. doi:10.3390/coatings9040263.
- [116] Gellert EP, Turley DM. Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates

- for marine applications. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1999;30:1259–65. doi:10.1016/S1359-835X(99)00037-8.
- [117] Jones FR, Rock JW, Bailey JE. The environmental stress corrosion cracking of glass fibre-reinforced laminates and single E-glass filaments. *J Mater Sci* 1983;18:1059–71. doi:10.1007/BF00551974.
- [118] Ishai O. Environmental effects on deformation, strength, and degradation of unidirectional glass-fiber reinforced plastics. II. Experimental study. *Polym Eng Sci* 1975;15:491.
- [119] Ramirez FA, Carlsson LA, Acha BA. Evaluation of water degradation of vinylester and epoxy matrix composites by single fiber and composite tests. *J Mater Sci* 2008;43:5230–42. doi:10.1007/s10853-008-2766-z.
- [120] Azwa ZN, Yousif BF, Manalo AC, Karunasena W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater Des* 2013;47:424–42. doi:10.1016/j.matdes.2012.11.025.
- [121] Fraga AN, Alvarez V a, Vazquez A, Osa O De. Relationship Between Dynamic Mechanical Properties and Water Absorption of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Glass Fiber Composites. *J Compos Mater* 2003;37:1553–74. doi:10.1177/002199803029421.
- [122] Weitsman YJ, Elahi M. Effects of fluids on the deformation, strength and durability of polymeric composites - an overview. *Mech Time-Dependent Mater* 2000;4:107–26. doi:10.1023/A:1009838128526.
- [123] Davies P, Rajapakse YDS. *Durability of Composites in a Marine Environment 2*. vol. 245. Cham: Springer International Publishing; 2018. doi:10.1007/978-3-319-65145-3.
- [124] Weitsman YJ. *Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites*. Boston, MA: Springer US; 2012. doi:10.1007/978-1-4614-1059-1.
- [125] Peters ST. *Handbook of Composites*. vol. 32. Boston, MA: Springer US; 1998. doi:10.1007/978-1-4615-6389-1.
- [126] Davies P, Rajapakse YDS. *Durability of Composites in a Marine Environment*. vol. 208. Dordrecht: Springer Netherlands; 2014. doi:10.1007/978-94-007-7417-9.
- [127] Humeau C, Davies P, Jacquemin F. Moisture diffusion under hydrostatic pressure in composites. *Mater Des* 2016;96:90–8. doi:10.1016/j.matdes.2016.02.012.
- [128] Podgaiz RH, Williams RJJ. Effects of fiber coatings on mechanical properties of unidirectional glass-reinforced composites. *Compos Sci Technol* 1997;57:1071–6. doi:10.1016/S0266-3538(96)00182-0.
- [129] Harper BD, Staab GH, Chen RS. A Note on the Effects of Voids Upon the Hygral and Mechanical Properties of AS4/3502 Graphite/Epoxy. *J Compos Mater* 1987;21:280–9. doi:10.1177/002199838702100306.
- [130] Campana C, Leger R, Sonnier R, Ferry L, Jenny P. Effect of post curing temperature on mechanical properties of a flax fiber reinforced epoxy composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2018;107:171–9. doi:10.1016/j.compositesa.2017.12.029.
- [131] Sobrinho LL, Ferreira M, Bastian FL. The Effects of Water Absorption on an Ester Vinyl Resin System. *Mater Res J Mater* 2009;12:353–61. doi:10.1590/S1516-14392009000300017.
- [132] Bond DA, Smith PA. Modeling the transport of low-molecular-weight penetrants within polymer matrix composites. *Appl Mech Rev* 2006;59:249–67. doi:10.1115/1.2202873.
- [133] Musto P, Galizia M, Scherillo G, Mensitieri G. Water sorption thermodynamics in polymer matrices. *Solid Mech. its Appl.*, vol. 208, Springer Verlag; 2014, p. 15–45. doi:10.1007/978-94-007-7417-9\_2.
- [134] Farrar NR, Ashbee KHG. Destruction of epoxy resins and of glass-fibre-reinforced epoxy resins by diffused water. *J Phys D Appl Phys* 1978;11:1009–13. doi:10.1088/0022-3727/11/6/020.
- [135] Gautier L, Mortaigne B, Bellenger V. Interface damage study of hydrothermally aged glass-fibre-reinforced polyester composites. *Compos Sci Technol* 1999;59:2329–37. doi:10.1016/S0266-3538(99)00085-8.
- [136] Zafar A, Bertocco F, Schjødt-Thomsen J, Rauhe JC. Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites. *Compos Sci Technol* 2012;72:656–66. doi:10.1016/j.compscitech.2012.01.010.
- [137] Hammami A, Al-Ghuilani N. Durability and environmental degradation of glass-vinylester composites. *Polym Compos* 2004;25:609–16. doi:10.1002/pc.20055.

- [138] Apolinario G, Jenny P, Corn S, Léger R, Bergeret A, Haudin J-M. Effects of Water Ageing on the Mechanical Properties of Flax and Glass Fibre Composites: Degradation and Reversibility. 2nd Int. Conf. Nat. Fibers, Sao Miguel, Portugal: 2015. doi:10.1007/978-94-017-7515-1\_14.
- [139] Wang Z, Xian G, Zhao X-L. Effects of hydrothermal aging on carbon fibre/epoxy composites with different interfacial bonding strength. *Constr Build Mater* 2018;161:634–48. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.11.171.
- [140] Ghorbel I, Valentin D. Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins. *Polym Compos* 1993;14:324–34. doi:10.1002/pc.750140408.
- [141] Maurin R, Perrot Y, Bourmaud A, Davies P, Baley C. Seawater ageing of low styrene emission resins for marine composites: Mechanical behaviour and nano-indentation studies. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:1024–32. doi:10.1016/j.compositesa.2008.01.013.
- [142] Rocha IBCM, van der Meer FP, Raijmakers S, Lahuerta F, Nijssen RPL, Mikkelsen LP, et al. A combined experimental/numerical investigation on hygrothermal aging of fiber-reinforced composites. *Eur J Mech A/Solids* 2019;73:407–19. doi:10.1016/j.euromechsol.2018.10.003.
- [143] Derrien K, Gilormini P. The effect of moisture-induced swelling on the absorption capacity of transversely isotropic elastic polymer-matrix composites. *Int J Solids Struct* 2009;46:1547–53. doi:10.1016/j.ijsolstr.2008.11.014.
- [144] Abdel-Magid B, Ziaee S, Gass K, Schneider M. The combined effects of load, moisture and temperature on the properties of E-glass/epoxy composites. *Compos Struct* 2005;71:320–6. doi:10.1016/j.compstruct.2005.09.022.
- [145] Baschek G, Hartwig G, Zahradnik F. Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures. *Polymer (Guildf)* 1999;40:3433–41. doi:10.1016/S0032-3861(98)00560-6.
- [146] Apicella A, Migliaresi C, Nicolais L, Iaccarino L, Roccotelli S. The water ageing of unsaturated polyester-based composites: influence of resin chemical structure. *Composites* 1983;14:387–92. doi:10.1016/0010-4361(83)90160-X.
- [147] Buck SE, Lischer DW, Nemat-Nasser S. The durability of E-glass/vinyl ester composite materials subjected to environmental conditioning and sustained loading. *J Compos Mater* 1998;32:874–92. doi:10.1177/002199839803200904.
- [148] Malpot A, Touchard F, Bergamo S. Effect of relative humidity on mechanical properties of a woven thermoplastic composite for automotive application. *Polym Test* 2015;48:160–8. doi:10.1016/j.polymertesting.2015.10.010.
- [149] Joshi OK. The effect of moisture on the shear properties of carbon fibre composites. *Composites* 1983;14:196–200. doi:10.1016/0010-4361(83)90005-8.
- [150] Rocha IBCM, Raijmakers S, Nijssen RPL, van der Meer FP, Sluys LJ. Hygrothermal ageing behaviour of a glass/epoxy composite used in wind turbine blades. *Compos Struct* 2017;174:110–22. doi:10.1016/j.compstruct.2017.04.028.
- [151] Salmon L, ThomINETTE F, Pays MF, Verdu J. Hydrolytic degradation of model networks simulating the interfacial layers in silanecoupled epoxy/glass composites. *Compos Sci Technol* 1997;57:1119–27. doi:10.1016/S0266-3538(97)00038-9.
- [152] Joliff Y, Rekik W, Belec L, Chailan JF. Study of the moisture/stress effects on glass fibre/epoxy composite and the impact of the interphase area. *Compos Struct* 2014;108:876–85. doi:10.1016/j.compstruct.2013.10.001.
- [153] Bhudolia SK, Perrotey P, Joshi SC. Optimizing polymer infusion process for thin ply textile composites with novel matrix system. *Materials (Basel)* 2017;10. doi:10.3390/ma10030293.
- [154] Kazemi ME, Shanmugam L, Lu D, Wang X, Wang B, Yang J. Mechanical properties and failure modes of hybrid fiber reinforced polymer composites with a novel liquid thermoplastic resin, Elium®. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;125:105523. doi:10.1016/j.compositesa.2019.105523.
- [155] Aronica A, Fossati D. Effects of Resin and Processing on Mechanical Properties of Carbon Fiber Composites. POLITECNICO DI MILANO - School of Industrial and Information Engineering, 2015.
- [156] Bhudolia SK, Joshi SC, Bert A, Yi Di B, Makam R, Gohel G. Flexural characteristics of novel carbon methylmethacrylate composites. *Compos Commun* 2019;13:129–33. doi:10.1016/j.coco.2019.04.007.

- [157] Cadieu L, Kopp JB, Jumel J, Bega J, Froustey C. Strain rate effect on the mechanical properties of a glass fibre reinforced acrylic matrix laminate. An experimental approach. *Compos Struct* 2019. doi:10.1016/j.compstruct.2019.110952.
- [158] Boufaïda Z, Boisse J, André S, Farge L. A Mechanical Study of a Glass Fabric-Thermoplastic Resin Composite: 3D-DIC and X-ray tomographic observations explained by numerical simulations based on a spectral solver. *ICCS19*, vol. 20, 2016, p. 1–20. doi:10.1093/mnras/stw3085.
- [159] Cadieu L. Effets de chargements thermocinétiques sur le comportement mécanique d'un composite stratifié à résine thermoplastique. Université de Bordeaux, 2019.
- [160] Mamalis D, Obande W, Koutsos V, Blackford JR, Ó Brádaigh CM, Ray D. Novel thermoplastic fibre-metal laminates manufactured by vacuum resin infusion: The effect of surface treatments on interfacial bonding. *Mater Des* 2019;162:331–44. doi:10.1016/j.matdes.2018.11.048.
- [161] Cadieu L, Kopp JB, Jumel J, Bega J, Froustey C. Temperature effect on the mechanical properties and damage mechanisms of a glass/thermoplastic laminate. *J Compos Mater* 2020;54:2271–82. doi:10.1177/0021998319894383.
- [162] Monti A, El Mahi A, Jendli Z, Guillaumat L. Experimental and finite elements analysis of the vibration behaviour of a bio-based composite sandwich beam. *Compos Part B Eng* 2017;110:466–75. doi:10.1016/j.compositesb.2016.11.045.
- [163] Boufaïda Z, Farge L, André S, Meshaka Y. Influence of the fiber/matrix strength on the mechanical properties of a glass fiber/thermoplastic-matrix plain weave fabric composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;75:28–38. doi:10.1016/j.compositesa.2015.04.012.
- [164] Obande W, Ray D, Ó Brádaigh CM. Viscoelastic and drop-weight impact properties of an acrylic-matrix composite and a conventional thermoset composite – A comparative study. *Mater Lett* 2019;238:38–41. doi:10.1016/j.matlet.2018.11.137.
- [165] Boissin E, Bois C, Wahl JC, Palin-Luc T. Effect of temperature on damage mechanisms in an acrylic-matrix and glass-fiber-reinforced composite under monotonic tensile and fatigue loadings. *ECCM18 - 18th Eur. Conf. Compos. Mater.*, 2018.
- [166] Chilali A, Zouari W, Assarar M, Kebir H, Ayad R. Analysis of the mechanical behaviour of flax and glass fabrics-reinforced thermoplastic and thermoset resins. *J Reinf Plast Compos* 2016;35:1217–32. doi:10.1177/0731684416645203.
- [167] Hendlmeier A, Marinovic LI, Al-Assafi S, Stojcevski F, Henderson LC. Sizing effects on the interfacial shear strength of a carbon fibre reinforced two-component thermoplastic polymer. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;127:105622. doi:10.1016/j.compositesa.2019.105622.
- [168] Shanmugam L, Feng X, Yang J. Enhanced interphase between thermoplastic matrix and UHMWPE fiber sized with CNT-modified polydopamine coating. *Compos Sci Technol* 2019;174:212–20. doi:10.1016/j.compstechn.2019.03.001.
- [169] Barbosa LCM, Bortoluzzi DB, Ancelotti AC. Analysis of fracture toughness in mode II and fractographic study of composites based on Elium® 150 thermoplastic matrix. *Compos Part B Eng* 2019;175:107082. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107082.
- [170] Barbosa LCM, Santos M, Oliveira TLL, Gomes GF, Ancelotti Junior AC. Effects of moisture absorption on mechanical and viscoelastic properties in liquid thermoplastic resin/carbon fiber composites. *Polym Eng Sci* 2019;59:2185–94. doi:10.1002/pen.25221.
- [171] Davies P. Environmental degradation of composites for marine structures: new materials and new applications. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci* 2016;374:20150272. doi:10.1098/rsta.2015.0272.
- [172] Freund L. Étude du vieillissement hygrothermique des composites renforcés de fibres naturelles : approche expérimentale et modélisation Ludovic Freund To cite this version : HAL Id : tel-01870255 soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la Contact : ddoc-. 2018.
- [173] Nash NH, Portela A, Bachour-Sirerol CI, Manolakis I, Comer AJ. Effect of environmental conditioning on the properties of thermosetting- and thermoplastic-matrix composite materials by resin infusion for marine applications. *Compos Part B Eng* 2019;177:107271. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107271.
- [174] Davies P, Arhant M. Fatigue Behaviour of Acrylic Matrix Composites: Influence of Seawater. *Appl Compos Mater* 2019;26:507–18. doi:10.1007/s10443-018-9713-1.
- [175] Chilali A, Zouari W, Assarar M, Kebir H, Ayad R. Effect of water ageing on the load-unload

- cyclic behaviour of flax fibre-reinforced thermoplastic and thermosetting composites. *Compos Struct* 2017;183:309–19. doi:10.1016/j.compstruct.2017.03.077.
- [176] Boissin E, Bois C, Wahl J, Luc TP. Effet de la température et de la teneur en eau sur les mécanismes d'endommagement dans un composite à matrice acrylique et fibres de verre. *Journées Natl. sur les Compos.*, Champs-Sur-Marne, France: 2017.
- [177] Freund L, Bouchart V, Perrin H, Chevrier P. Hydrothermal Aging of Natural Fibers Composite : Determination of Diffusivity Parameters. *ECCM17 - 17th Eur. Conf. Compos. Mater.*, Munich, Germany,; 2016.
- [178] Chilali A, Assarar M, Zouari W, Kebir H, Ayad R. Effect of geometric dimensions and fibre orientation on 3D moisture diffusion in flax fibre reinforced thermoplastic and thermosetting composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2017;95:75–86. doi:10.1016/j.compositesa.2016.12.020.
- [179] Nash N, Sierrol CB, Manolakis I, Comer AJ. Thermoplastic infusible resin systems: Candidates for the marine sector ? *ECCM 2018 - 18th Eur. Conf. Compos. Mater.*, Athens: 2018.
- [180] Boissin E. Etude de l'endommagement et de la tenue en fatigue d'un matériau composite à matrice acrylique et fibres de verre. Université de Bordeaux, 2019.
- [181] Popineau S, Rondeau-Mouro C, Sulpice-Gaillet C, Shanahan MER. Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer (Guildf)* 2005;46:10733–40. doi:10.1016/j.polymer.2005.09.008.
- [182] Leger R, Roy A, Grandidier JC. Non-classical water diffusion in an industrial adhesive. *Int J Adhes Adhes* 2010;30:744–53. doi:10.1016/j.ijadhadh.2010.07.008.
- [183] Mijović J, Zhang H. Local dynamics and molecular origin of polymer network-water interactions as studied by broadband dielectric relaxation spectroscopy, FTIR, and molecular simulations. *Macromolecules* 2003;36:1279–88. doi:10.1021/ma021568q.
- [184] Krauklis AE, Gagani AI, Echtermeyer AT. Near-Infrared Spectroscopic Method for Monitoring Water Content in Epoxy Resins and Fiber-Reinforced Composites. *Materials (Basel)* 2018;11:586. doi:10.3390/ma11040586.
- [185] Shen C-H, Springer GS. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *J Compos Mater* 1976;10:2–20. doi:10.1177/002199837601000101.
- [186] Peret T, Clement A, Freour S, Jacquemin F. Effect of mechanical states on water diffusion based on the free volume theory: Numerical study of polymers and laminates used in marine application. *Compos Part B Eng* 2017;118:54–66. doi:10.1016/j.compositesb.2017.02.046.
- [187] Wang M, Xu X, Ji J, Yang Y, Shen J, Ye M. The hygrothermal aging process and mechanism of the novolac epoxy resin. *Compos Part B Eng* 2016;107:1–8. doi:10.1016/j.compositesb.2016.09.067.
- [188] Startsev VO, Lebedev MP, Khrulev KA, Molokov MV, Frolov AS, Nizina TA. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers. *Polym Test* 2018;65:281–96. doi:10.1016/j.polymertesting.2017.12.007.
- [189] Carter HG, Kibler KG. Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *J Compos Mater* 1978;12:118–31. doi:10.1177/002199837801200201.
- [190] Weitsman YJ. Effects of fluids on polymeric composites - A review. Technical Report for the Office of Naval Research, Arlington, Virginia: 1995.
- [191] ASTM D 5229/D 5229M – 92. Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials 2004.
- [192] Pierron F, Poirette Y, Vautrin A. A Novel Procedure for Identification of 3D Moisture Diffusion Parameters on Thick Composites: Theory, Validation and Experimental Results. *J Compos Mater* 2002;36:2219–43. doi:10.1106/002199802027003.
- [193] Bao L-R, Yee AF. Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites: part II—woven and hybrid composites. *Compos Sci Technol* 2002;62:2111–9. doi:10.1016/S0266-3538(02)00162-8.
- [194] Bao LR, Yee AF. Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites: Part II-woven and hybrid composites. *Compos Sci Technol* 2002;62:2111–9. doi:10.1016/S0266-3538(02)00162-8.
- [195] Roy S, Xu WX, Park SJ, Liechti KM. Anomalous Moisture Diffusion in Viscoelastic Polymers: Modeling and Testing. *J Appl Mech* 2000;67:391. doi:10.1115/1.1304912.
- [196] LaPlante G, Ouriadov A V, Lee-Sullivan P, Balcom BJ. Anomalous moisture diffusion in an

- epoxy adhesive detected by magnetic resonance imaging. *J Appl Polym Sci* 2008;109:1350–9. doi:10.1002/app.28106.
- [197] Chen X, Zhao S, Zhai L. Moisture Absorption and Diffusion Characterization of Molding Compound. *J Electron Packag* 2005;127:460. doi:10.1115/1.2065707.
- [198] Celik E, Guven I, Madenci E. Experimental and Numerical Characterization of Non-Fickian Moisture Diffusion in Electronic Packages. 2007 Proc. 57th Electron. Components Technol. Conf., IEEE; 2007, p. 1069–73. doi:10.1109/ECTC.2007.373930.
- [199] Cai L-W, Weitsman Y. Non-Fickian Moisture Diffusion in Polymeric Composites. *J Compos Mater* 1994;28:130–54. doi:10.1177/002199839402800203.
- [200] Long FA, Richman D. Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena. *J Am Chem Soc* 1960;82:513–9. doi:10.1021/ja01488a002.
- [201] Fernández-García M, Chiang MYM. Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive. *J Appl Polym Sci* 2002;84:1581–91. doi:10.1002/app.10447.
- [202] Chiang MYM, Fernandez-Garcia M. Relation of swelling and Tg depression to the apparent free volume of a particle-filled, epoxy-based adhesive. *J Appl Polym Sci* 2003;87:1436–44. doi:10.1002/app.11576.
- [203] Berens A., Hopfenberg H. Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters. *Polymer (Guildf)* 1978;19:489–96. doi:10.1016/0032-3861(78)90269-0.
- [204] Berens AR, Hopfenberg HB. Induction and measurement of glassy-state relaxations by vapor sorption techniques. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1979;17:1757–70. doi:10.1002/pol.1979.180171011.
- [205] Pritchard G, Speake SD. The use of water absorption kinetic data to predict laminate property changes. *Composites* 1987;18:227–32. doi:10.1016/0010-4361(87)90412-5.
- [206] Li Y, Miranda J, Sue HJ. Hygrothermal diffusion behavior in bismaleimide resin. *Polymer (Guildf)* 2001;42:7791–9. doi:10.1016/S0032-3861(01)00241-5.
- [207] Ameli A, Datla N V., Papini M, Spelt JK. Hygrothermal properties of highly toughened epoxy adhesives. *J Adhes* 2010;86:698–725. doi:10.1080/00218464.2010.482405.
- [208] Bond DA. Moisture Diffusion in a Fiber-reinforced Composite: Part I – Non-Fickian Transport and the Effect of Fiber Spatial Distribution. *J Compos Mater* 2005;39:2113–41. doi:10.1177/0021998305052030.
- [209] Placette MD, Fan X, Jie-Hua Zhao, Edwards D. A dual stage model of anomalous moisture diffusion and desorption in epoxy mold compounds. *EuroSimE 12, IEEE*; 2011. doi:10.1109/ESIME.2011.5765824.
- [210] Loh WK, Crocombe AD, Wahab MMA, Ashcroft IA. Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive. *Int J Adhes Adhes* 2005;25:1–12. doi:10.1016/j.ijadhadh.2004.02.002.
- [211] Maggana C, Pissis P. Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1999;37:1165–82. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19990601)37:11<1165::AID-POLB11>3.0.CO;2-E.
- [212] Jacobs PM, Jones FR. Diffusion of moisture into two-phase polymers. *J Mater Sci* 1989;24:2331–6. doi:10.1007/BF01174492.
- [213] Mubashar A, Ashcroft IA, Critchlow GW, Crocombe AD. Moisture absorption-desorption effects in adhesive joints. *Int J Adhes Adhes* 2009;29:751–60. doi:10.1016/j.ijadhadh.2009.05.001.
- [214] Colin X. Nonempirical Kinetic Modeling of Non-fickian Water Absorption Induced by a Chemical Reaction in Epoxy-Amine Networks. In: Davies P, Rajapakse YDS, editors. *Durab. Compos. a Mar. Environ. 2*, Cham: Springer, 2018; 2018, p. 1–18. doi:10.1007/978-3-319-65145-3\_1.
- [215] Carlsson LA, Du E. Water Uptake in Polymer Composites with Voids. *Solid Mech. its Appl.*, vol. 245, Springer Verlag; 2018, p. 33–57. doi:10.1007/978-3-319-65145-3\_3.
- [216] Castro López C, Lefebvre X, Brusselle-Dupend N, Klopffer MH, Cangémi L, Castagnet S, et al. Effect of porosity and hydrostatic pressure on water absorption in a semicrystalline

- fluoropolymer. *J Mater Sci* 2016;51:3750–61. doi:10.1007/s10853-015-9692-7.
- [217] Fichera M, Carlsson LA. Moisture transport in unidirectional carbon/vinylester panels with imperfect fiber/matrix interface. *J Compos Mater* 2016;50:751–60. doi:10.1177/0021998315580834.
- [218] Galpayage Dona KNU, Du E, Carlsson LA, Fletcher DM, Boardman RP. Modeling of water wicking along fiber/matrix interface voids in unidirectional carbon/vinyl ester composites. *Microfluid Nanofluidics* 2020;24:31. doi:10.1007/s10404-020-02332-8.
- [219] European Boating Association. EBA Position Statement End of Life Boats 2019.
- [220] ICOMIA. Recreational Boating Industry Statistics 2017. 2018.
- [221] International Maritime Organization. End-Of-Life Management of Fibre Reinforced Plastic Vessels: Alternatives to At Sea Disposal. 2019.
- [222] European Commission. Assessment of the Impact of Business Development Improvements around Nautical Tourism. 2016. doi:10.2771/26485.
- [223] Eklund B. Disposal of plastic end-of-life-boats. Copenhagen: 2013. doi:10.6027/TN2013-582.
- [224] European Commission DG Environment. Recovery of obsolete vessels not used in the fishing trade Final report. 2011.
- [225] Önal M, Neşer G. End-of-life alternatives of glass reinforced polyester boat hulls compared by LCA. *Adv Compos Lett* 2018;27:134–41. doi:10.1177/096369351802700402.
- [226] Singh MM, Summerscales J, Wittamore K. Disposal of composite boats and other marine composites. *Manag. Recycl. Reuse Waste Compos.*, Elsevier; 2010, p. 495–519. doi:10.1533/9781845697662.5.495.
- [227] Jayaram S, Sivaprasad K, Nandakumar CG. Recycling of FRP Boats. *Int J Adv Res Eng Technol* 2018;9:244–52.
- [228] BOATCYCLE Project. Guide on good scrapping and waste management practices for out-of-use boats. 2012.
- [229] APER-Association pour la Plaisance Eco-Responsable. Recycler mon bateau en 10 étapes Guide du processus de déconstruction à l'attention du demandeur. 2019.
- [230] Filière de recyclage des bateaux de plaisance ou de sport avec APER n.d. <https://www.recyclermonbateau.fr/filiere-de-recyclage-des-bateaux/> (accessed September 8, 2020).
- [231] La filière de déconstruction des bateaux de plaisance franchit une nouvelle étape grâce au soutien du département de la Vendée. n.d. <https://www.recyclermonbateau.fr/la-filiere-de-deconstruction-des-bateaux-de-plaisance-franchit-une-nouvelle-etape-grace-au-soutien-du-departement-de-la-vendee/> (accessed September 8, 2020).
- [232] Nieutin M. Bateaux de plaisance hors d'usage, quelles solutions face au gisement ? 2015.
- [233] De Lary J-P. La valorisation des déchets composites en cimenterie. 2013.
- [234] BOAT digest - Dismantling network n.d. <http://boatdigest.eu/dismantling-network.asp> (accessed September 8, 2020).
- [235] Comité Recyclage Composites France CReCoF. Guide de recyclage des composites. 2017.
- [236] Wood M. The Unresolved Afterlife of Composite-Built Boats. *Prof Boatbuild* 2016;163:44–55.
- [237] Amaechi C V., Agbomerie CO, Sotayo A, Wang F, Hou X, Ye J. Recycling of Renewable Composite Materials in the Offshore Industry. *Encycl. Renew. Sustain. Mater.*, Elsevier; 2020, p. 583–613. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11445-6.
- [238] Marsh G. Carbon yachts from the Baltic. *Reinf Plast* 2009;53:20–5. doi:10.1016/S0034-3617(09)70286-3.
- [239] Rubino F, Nisticò A, Tucci F, Carlone P. Marine Application of Fiber Reinforced Composites: A Review. *J Mar Sci Eng* 2020;8:26. doi:10.3390/jmse8010026.
- [240] Ghelardi S, Conti C, Gaiotti M, Rizzo CM, Paci M. Scantling assessment of large yacht rigs using carbon-fiber and aluminum masts. *Ocean Eng* 2019;190:106480. doi:10.1016/j.oceaneng.2019.106480.
- [241] Les composites s'invitent dans la course à la performance n.d. <http://plastic-lemag.com/les-composites-sinvitent-dans-la-course-a-la-performance> (accessed September 9, 2020).
- [242] Sauer M. Composites Market Report 2019 : The global CF - und CC-Market 2019 - Market developments, Trends, outlook and challenges. 2019.
- [243] ELG Carbon Fibre Ltd. Recycled Carbon Fibre as an Enabler for Cost Effective Lightweight

- Structures. Glob. Automot. Light. Mater. Detroit, 2016, 2016.
- [244] Zhang J, Chevali VS, Wang H, Wang C-H. Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling. *Compos Part B Eng* 2020;193:108053. doi:10.1016/j.compositesb.2020.108053.
- [245] Pickering SJ. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2006;37:1206–15. doi:10.1016/j.compositesa.2005.05.030.
- [246] Palmer J, Ghita OR, Savage L, Evans KE. Successful closed-loop recycling of thermoset composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:490–8. doi:10.1016/j.compositesa.2009.02.002.
- [247] Sebaibi N. Valorisation Des Composites Thermodurcissables Issus Du Recyclage Dans Une Matrice Cimentaire : Application Aux Betons a Ultra-Haute Performance. Université d’Artois, 2010.
- [248] Meira Castro AC, Carvalho JP, Ribeiro MCS, Meixedo JP, Silva FJG, Fiúza A, et al. An integrated recycling approach for GFRP pultrusion wastes: Recycling and reuse assessment into new composite materials using Fuzzy Boolean Nets. *J Clean Prod* 2014;66:420–30. doi:10.1016/j.jclepro.2013.10.030.
- [249] Pickering SJ, Liu Z, Turner TA, Wong KH. Applications for carbon fibre recovered from composites. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2016;139. doi:10.1088/1757-899X/139/1/012005.
- [250] Rybicka J, Tiwari A, Alvarez Del Campo P, Howarth J. Capturing composites manufacturing waste flows through process mapping. *J Clean Prod* 2015;91:251–61. doi:10.1016/j.jclepro.2014.12.033.
- [251] Kouparttsas CE, Kawtalis CN, Varelidis PC, Tsenoglou CJ, Paf’aspyrides CD. Recycling of the Fibrous Fraction of Reinforced Thermoset Composites. n.d.
- [252] Longana ML, Ong N, Yu HN, Potter KD. Multiple closed loop recycling of carbon fibre composites with the HiPerDiF (High Performance Discontinuous Fibre) method. *Compos Struct* 2016;153:271–7. doi:10.1016/j.compstruct.2016.06.018.
- [253] Li H, Englund K. Recycling of carbon fiber-reinforced thermoplastic composite wastes from the aerospace industry. *J Compos Mater* 2017;51:1265–73. doi:10.1177/0021998316671796.
- [254] Cholake ST, Moran G, Joe B, Bai Y, Singh Raman RK, Zhao XL, et al. Improved Mode I fracture resistance of CFRP composites by reinforcing epoxy matrix with recycled short milled carbon fibre. *Constr Build Mater* 2016;111:399–407. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.039.
- [255] Howarth J, Mareddy SSR, Mativenga PT. Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite. *J Clean Prod* 2014;81:46–50. doi:10.1016/j.jclepro.2014.06.023.
- [256] Karuppanan Gopalraj S, Kärki T. A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis. *SN Appl Sci* 2020;2:1–21. doi:10.1007/s42452-020-2195-4.
- [257] Pimenta S, Pinho ST. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste Manag* 2011;31:378–92. doi:10.1016/j.wasman.2010.09.019.
- [258] Meng F, Olivetti EA, Zhao Y, Chang JC, Pickering SJ, McKechnie J. Comparing Life Cycle Energy and Global Warming Potential of Carbon Fiber Composite Recycling Technologies and Waste Management Options. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6:9854–65. doi:10.1021/acssuschemeng.8b01026.
- [259] Giorgini L, Leonardi C, Mazzocchetti L, Zattini G, Cavazzoni M, Montanari I, et al. Pyrolysis of fiberglass/polyester composites: Recovery and characterization of obtained products. *FME Trans* 2016;44:405–14. doi:10.5937/fmet1604405G.
- [260] Yang J, Liu J, Liu W, Wang J, Tang T. Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen-oxygen atmosphere. *J Anal Appl Pyrolysis* 2015;112:253–61. doi:10.1016/j.jaap.2015.01.017.
- [261] Deng J, Xu L, Zhang L, Peng J, Guo S, Liu J, et al. Recycling of carbon fibers from CFRP waste by microwave thermolysis. *Processes* 2019;7:1–12. doi:10.3390/pr7040207.
- [262] Pickering SJ, Turner TA, Meng F, Morris CN, Heil JP, Wong KH, et al. Developments in the fluidised bed process for fibre recovery from thermoset composites. *CAMX 2015 - Compos Adv Mater Expo 2015*.

- [263] Pickering SJ, Kelly RM, Kennerley JR, Rudd CD, Fenwick NJ. A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. *Compos Sci Technol* 2000;60:509–23. doi:10.1016/S0266-3538(99)00154-2.
- [264] Wong KH, Turner TA, Pickering SJ. Challenges in developing nylon composites commingled with discontinuous recycled carbon fibre. *CCM16-16 TH Eur. Conf. Compos. Mater.*, 2014.
- [265] Meng F, McKechnie J, Turner TA, Pickering SJ. Energy and environmental assessment and reuse of fluidised bed recycled carbon fibres. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2017;100:206–14. doi:10.1016/j.compositesa.2017.05.008.
- [266] Fontaine P, Margoto OH, Soudais Y, Botaro V, Paiva JMF. Propriétés physico-chimiques des fibres de carbone issues du recyclage par vapo-thermolyse de composites à matrices PEEK et de mélange de composites. *Comptes Rendus des JNC 21, Bordeaux: 2019*, p. 1–10.
- [267] Asmatulu E, Twomey J, Overcash M. Recycling of fiber-reinforced composites and direct structural composite recycling concept. *J Compos Mater* 2014;48:593–608. doi:10.1177/0021998313476325.
- [268] Knappich F, Klotz M, Schlummer M, Wölling J, Mäurer A. Recycling process for carbon fiber reinforced plastics with polyamide 6, polyurethane and epoxy matrix by gentle solvent treatment. *Waste Manag* 2019;85:73–81. doi:10.1016/j.wasman.2018.12.016.
- [269] Liu Y, Meng L, Huang Y, Du J. Recycling of carbon/epoxy composites. *J Appl Polym Sci* 2004;94:1912–6. doi:10.1002/app.20990.
- [270] Oliveux G, Dandy LO, Leeke GA. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Prog Mater Sci* 2015;72:61–99. doi:10.1016/j.pmatsci.2015.01.004.
- [271] Yan H, Lu CX, Jing DQ, Chang CB, Liu NX, Hou XL. Recycling of carbon fibers in epoxy resin composites using supercritical 1-propanol. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater* 2016;31:46–54. doi:10.1016/S1872-5805(16)60004-5.
- [272] Das M, Chacko R, Varughese S. An Efficient Method of Recycling of CFRP Waste Using Peracetic Acid. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6:1564–71. doi:10.1021/acssuschemeng.7b01456.
- [273] Morin C, Loppinet-Serani A, Cansell F, Aymonier C. Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art. *J Supercrit Fluids* 2012;66:232–40. doi:10.1016/j.supflu.2012.02.001.
- [274] Sokoli HU, Beauson J, Simonsen ME, Fraisse A, Brøndsted P, Søgaard EG. Optimized process for recovery of glass- and carbon fibers with retained mechanical properties by means of near- and supercritical fluids. *J Supercrit Fluids* 2017;124:80–9. doi:10.1016/j.supflu.2017.01.013.
- [275] Knight CC, Zeng C, Zhang C, Liang R. Fabrication and properties of composites utilizing reclaimed woven carbon fiber by sub-critical and supercritical water recycling. *Mater Chem Phys* 2015;149:317–23. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.10.023.
- [276] Piñero-Hernanz R, Dodds C, Hyde J, García-Serna J, Poliakoff M, Lester E, et al. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:454–61. doi:10.1016/j.compositesa.2008.01.001.
- [277] Piñero-Hernanz R, García-Serna J, Dodds C, Hyde J, Poliakoff M, Cocero MJ, et al. Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *J Supercrit Fluids* 2008;46:83–92. doi:10.1016/j.supflu.2008.02.008.
- [278] Cousins DS, Suzuki Y, Murray RE, Samaniuk JR, Stebner AP. Recycling glass fiber thermoplastic composites from wind turbine blades. *J Clean Prod* 2019;209:1252–63. doi:10.1016/j.jclepro.2018.10.286.
- [279] Chaabani C. Composites à fibres de carbone : récupération des fibres par solvolysse hydrothermale. Impact sur la qualité des fibres et valorisation de la phase liquide. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2017.
- [280] Carberry W. Airplane recycling efforts benefit boeing operators. *Boeing AERO Mag QRT* 2008.
- [281] Shuaib NA, Mativenga PT. Energy demand in mechanical recycling of glass fibre reinforced thermoset plastic composites. *J Clean Prod* 2016;120:198–206. doi:10.1016/j.jclepro.2016.01.070.
- [282] Keith M, Oliveux G, Leeke GA, Keith MJ. Optimisation of solvolysis for recycling carbon fibre reinforced composites. *ECCM17 - 17th Eur. Conf. Compos. Mater.*, 2016. doi:10.1016/j.jclepro.2016.01.070.

- [283] Roux M, Dransfeld C, Eguémann N, Giger L. Processing and recycling of a thermoplastic composite fibre/peek aerospace part. 16 TH Eur. Conf. Compos. Mater. ECCM16-, Seville: 2017.
- [284] Vincent G. Recycling of thermoplastic composites laminates – the role of processing. University of Twente, 2019. doi:10.3990/1.9789036548526.
- [285] Delavelle C, Caebel B DE. Recyclage chimique des déchets plastiques : Situation et perspectives Etat de l'art et avis d'experts. 2015.
- [286] Yang Y, Boom R, Irion B, van Heerden D-J, Kuiper P, de Wit H. Recycling of composite materials. Chem Eng Process Process Intensif 2012;51:53–68. doi:10.1016/j.cep.2011.09.007.
- [287] Vincent GA, de Bruijn TA, Wijskamp S, Abdul Rasheed MI, van Drongelen M, Akkerman R. Shredding and sieving thermoplastic composite scrap: Method development and analyses of the fibre length distributions. Compos Part B Eng 2019;176:107197. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107197.
- [288] Schinner G, Brandt J, Richter H. Recycling Carbon-Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites. J Thermoplast Compos Mater 1996;9:239–45. doi:10.1177/089270579600900302.
- [289] Eguemann N, Giger L, Roux M, Dransfeld C, Thiebaud F, Perreux D. Compression moulding of complex parts for the aerospace with discontinuous novel and recycled thermoplastic composite materials. 19th Int. Conf. Compos. Mater., 2013.
- [290] Abdul Rasheed MI. Compression molding of chopped woven thermoplastic composite flakes: a study on processing and performance. University of Twente, 2016. doi:10.3990/1.9789036541510.
- [291] De Bruijn TA, Vincent G, Van Hattum FWJ. Recycling c/pps laminates into long fibre thermoplastic composites by low shear mixing. 21st Int. Conf. Compos. Mater., Xi'an: 2017.
- [292] Tapper RJ, Longana ML, Yu H, Hamerton I, Potter KD. Development of a closed-loop recycling process for discontinuous carbon fibre polypropylene composites. Compos Part B Eng 2018;146:222–31. doi:10.1016/j.compositesb.2018.03.048.
- [293] Roux M, Eguémann N, Dransfeld C, Thiébaud F, Perreux D. Thermoplastic carbon fibre-reinforced polymer recycling with electrodynamical fragmentation. J Thermoplast Compos Mater 2017;30:381–403. doi:10.1177/0892705715599431.
- [294] Oliveux G, Bailleul JL, Gillet A, Mantaux O, Leeke GA. Recovery and reuse of discontinuous carbon fibres by solvolysis: Realignment and properties of remanufactured materials. Compos Sci Technol 2017;139:99–108. doi:10.1016/j.compscitech.2016.11.001.
- [295] Rimmel O, May D, Goergen C, Poeppel A, Mitschang P. Development and validation of recycled carbon fiber-based binder tapes for automated tape laying processes. J Compos Mater 2018;002199831882042. doi:10.1177/0021998318820422.
- [296] Swan D, Gerard P. Novel reactively polymerized liquid thermoplastic resins process like thermosets but offer post-mold, thermoformability, weldability, recyclability. 2014.
- [297] Obande W, Mamalis D, Ray D, Yang L, Ó Brádaigh CM. Mechanical and thermomechanical characterisation of vacuum-infused thermoplastic- and thermoset-based composites. Mater Des 2019;175:107828. doi:10.1016/j.matdes.2019.107828.
- [298] Hassen AA, Springfield R, Lindahl J, Post B, Love L, Duty C, et al. The Durability of Large-Scale Additive Manufacturing Composite Molds. CAMX – Compos. Adv. Mater. Expo, Anaheim: 2016.
- [299] Raponi O de A, Barbosa LCM, de Souza BR, Ancelotti Junior AC. Study of the influence of initiator content in the polymerization reaction of a thermoplastic liquid resin for advanced composite manufacturing. Adv Polym Technol 2018;37:3579–87. doi:10.1002/adv.22142.
- [300] Kinvi-Dossou G, Matadi Boumbimba R, Bonfoh N, Garzon-Hernandez S, Garcia-Gonzalez D, Gerard P, et al. Innovative acrylic thermoplastic composites versus conventional composites: Improving the impact performances. Compos Struct 2019;217:1–13. doi:10.1016/j.compstruct.2019.02.090.
- [301] Choqueuse D, Davies P. Ageing of composites in underwater applications. Ageing Compos., Elsevier; 2008, p. 467–98. doi:10.1533/9781845694937.3.467.
- [302] Summerscales J. Materials selection for marine composites. In: Pemberton R, Summerscales J, Graham-Jones J, editors. Mar. Compos. Des. Perform., Elsevier, 2019; 2019, p. 3–30. doi:10.1016/B978-0-08-102264-1.00001-7.

- [303] Pemberton R, Summerscales J, Graham-Jones J. *Marine Composites : Design and Performance*. Woodhead Publishing series in Composites Science and Engineering; 2019.
- [304] Y. Weitsman, Cai L-W. *Non-Fickian Moisture Diffusion in Polymeric Composites*. Virginia: 1992.
- [305] El Yagoubi J, Lubineau G, Roger F, Verdu J. A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-cured epoxy resin. *Polymer (Guildf)* 2012;53:5582–95. doi:10.1016/j.polymer.2012.09.037.
- [306] Arkema. Elium 188: Technical datasheet. 2015.
- [307] Springer GS, Loos AC. Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air. *J Compos Mater* 1979;13:131–47.
- [308] Deroiné M, Le Duigou A, Corre Y, Le Gac P-Y, Davies P, César G, et al. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. *Polym Degrad Stab* 2014;108:319–29. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.020.
- [309] Christmann A, Jenny P, Quantin JC, Caro-Bretelle AS, Lopez-Cuesta JM. Mechanical behaviour at large strain of polycarbonate nanocomposites during uniaxial tensile test. *Polymer (Guildf)* 2011;52:4033–44. doi:10.1016/j.polymer.2011.06.056.
- [310] Silva MAG, da Fonseca BS, Biscaia H. On estimates of durability of FRP based on accelerated tests. *Compos Struct* 2014;116:377–87. doi:10.1016/j.compstruct.2014.05.022.
- [311] Tham WL, Chow WS, Ishak ZAM. Simulated body fluid and water absorption effects on poly(methyl methacrylate)/hydroxyapatite denture base composites. *Express Polym Lett* 2010;4:517–28. doi:10.3144/expresspolymlett.2010.66.
- [312] Mangin R. *Influence du vieillissement sur le comportement au feu de formulations hétérophasées ignifugées*. Université de Lorraine, 2018.
- [313] Larbi S, Bensaada R, Bilek A, Djebali S. Hygrothermal ageing effect on mechanical properties of FRP laminates. *AIP Conf. Proc.* 1653, vol. 020066, 2015, p. 020066. doi:10.1063/1.4914257.
- [314] Zhou J, Lucas JP. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. *Compos Sci Technol* 1995;53:57–64. doi:10.1016/0266-3538(94)00078-6.
- [315] Yao J, Ziegmann G. Water absorption behavior and its influence on properties of GRP pipe. *J Compos Mater* 2007;41:993–1008. doi:10.1177/0021998306067265.
- [316] Silva LV da, Silva FW da, Tarpani JR, Forte MM de C, Amico SC. Ageing effect on the tensile behavior of pultruded CFRP rods. *Mater Des* 2016;110:245–54. doi:10.1016/j.matdes.2016.07.139.
- [317] Arhant M, Le Gac PY, Le Gall M, Burtin C, Briçon C, Davies P. Effect of sea water and humidity on the tensile and compressive properties of carbon-polyamide 6 laminates. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016;91:250–61. doi:10.1016/j.compositesa.2016.10.012.
- [318] Cocard J, Céline A, Fréour S, Jacquemin F. *Vers une méthodologie d'identification des paramètres de diffusion d'eau dans les polymères et composites*. Journées Natl. sur les Compos., Champs-Sur-Marne, France: 2017.
- [319] Ibrahim G. *Comportement hygromécanique de tubes composites obtenus par enroulement filamentaire en immersion et soumis à différentes températures*. 2017.
- [320] De Parscau Du Plessix B, Jacquemin F, Lefébure P, Le Corre S. Characterization and modeling of the polymerization-dependent moisture absorption behavior of an epoxy-carbon fiber-reinforced composite material. *J Compos Mater* 2016;50:2495–505. doi:10.1177/0021998315606510.
- [321] Wong KJ. Moisture absorption characteristics and effects on mechanical behaviour of carbon/epoxy composite: application to bonded patch repairs of composite structures. *Univ Bourgogne* 2013:225. doi:10.1109/IVMSPW.2013.6611889.
- [322] Shirangi MH. *Moisture Sensitivity of Plastic Packages of IC Devices*. *Moisture Sensit Plast Packag IC Devices* 2010. doi:10.1007/978-1-4419-5719-1.
- [323] Abeyasinghe HP, Edwards W, Pritchard G, Swampillai GJ. Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions. *Polymer (Guildf)* 1982;23:1785–90. doi:10.1016/0032-3861(82)90123-9.
- [324] Boinard E, Pethrick RA, Dalzel-Job J, Macfarlane CJ. Influence of resin chemistry on water uptake and environmental ageing in glass fibre reinforced composites-polyester and vinyl ester

- laminates. *J Mater Sci* 2000;35:1931–7. doi:10.1023/A:1004766418966.
- [325] Hodzic A, Kim JK, Lowe AE, Stachurski ZH. The effects of water aging on the interphase region and interlaminar fracture toughness in polymer-glass composites. *Compos Sci Technol* 2004;64:2185–95. doi:10.1016/j.compscitech.2004.03.011.
- [326] Berges M, Léger R, Placet V, Person V, Corn S, Gabrion X, et al. Influence of moisture uptake on the static, cyclic and dynamic behaviour of unidirectional flax fibre-reinforced epoxy laminates. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016;88:165–77. doi:10.1016/j.compositesa.2016.05.029.
- [327] Sharma B, Chhibber R, Mehta R. Seawater ageing of glass fiber reinforced epoxy nanocomposites based on silylated clays. *Polym Degrad Stab* 2018;147:103–14. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.017.
- [328] Chamis CC. *Mechanics of Load Transfer At the Fiber - Matrix Interface*. 1972. doi:NASA TN D-6588.
- [329] Marouani S, Curtil L, Hamelin P. Ageing of carbon/epoxy and carbon/vinylester composites used in the reinforcement and/or the repair of civil engineering structures. *Compos Part B Eng* 2012;43:2020–30. doi:10.1016/j.compositesb.2012.01.001.
- [330] Alessi S, Pitarresi G, Spadaro G. Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites. *Compos Part B Eng* 2014;67:145–53. doi:10.1016/j.compositesb.2014.06.006.
- [331] Uthaman A, Xian G, Thomas S, Wang Y, Zheng Q, Liu X. Durability of an epoxy resin and its carbon fiber-reinforced polymer composite upon immersion in water, acidic, and alkaline solutions. *Polymers (Basel)* 2020;12. doi:10.3390/polym12030614.
- [332] Bao L-R, Yee AF, Lee CYC. Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin. *Polymer (Guildf)* 2001;42:7327–33. doi:10.1016/S0032-3861(01)00238-5.
- [333] Gurtin ME, Yatomi C. On a Model for Two Phase Diffusion in Composite Materials. *J Compos Mater* 1979;13:126–30. doi:10.1177/002199837901300204.
- [334] De Souza Rios A, De Amorim WF, De Moura EP, De Deus EP, De Andrade Feitosa JP. Effects of accelerated aging on mechanical, thermal and morphological behavior of polyurethane/epoxy/fiberglass composites. *Polym Test* 2016;50:152–63. doi:10.1016/j.polymertesting.2016.01.010.
- [335] Guerhazi N, Ben Tarjem A, Ksouri I, Ayedi HF. On the durability of FRP composites for aircraft structures in hygrothermal conditioning. *Compos Part B Eng* 2013;85:294–304. doi:10.1016/j.compositesb.2015.09.035.
- [336] Cadu T, Berges M, Sicot O, Person V, Piezel B, Van Schoors L, et al. What are the key parameters to produce a high-grade bio-based composite? Application to flax/epoxy UD laminates produced by thermocompression. *Compos Part B Eng* 2018;150:36–46. doi:10.1016/j.compositesb.2018.04.059.
- [337] Philippe LVS, Lyon SB, Sammon C, Yarwood J. Validation of electrochemical impedance measurements for water sorption into epoxy coatings using gravimetry and infra-red spectroscopy. *Corros Sci* 2008;50:887–96. doi:10.1016/j.corsci.2007.09.008.
- [338] Musto P, Ragosta G, Mascia L. Vibrational Spectroscopy Evidence for the Dual Nature of Water Sorbed into Epoxy Resins. *Chem Mater* 2000;12:1331–41. doi:10.1021/cm9906809.
- [339] Jelinski LW, Dumais JJ, Cholli AL, Ellis TS, Karasz FE. Nature of the water-epoxy interaction. *Macromolecules* 1985;18:1091–5. doi:10.1021/ma00148a008.
- [340] Wang W, Jin Y, Su Z. Spectroscopic study on water diffusion in poly(ester urethane) block copolymer matrix. *J Phys Chem B* 2009;113:15742–6. doi:10.1021/jp906718t.
- [341] Chin JW, Nguyen T, Aouadi K. Sorption and Diffusion of Water, Salt Water, and Concrete. *J Appl Polym Sci* 1998;71:483–92. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990118)71:3<483::AID-APP15>3.3.CO;2-J.
- [342] Corn S, Dupuy JS, Lenny P, Daridon L. Vibration analysis techniques for detecting filler-matrix decohesion in composites. *Rev Des Compos Des Matériaux Avancés* 2012;22:77–90.
- [343] Moghbelli E, Banyay R, Sue HJ. Effect of moisture exposure on scratch resistance of PMMA. *Tribol Int* 2014;69:46–51. doi:10.1016/j.triboint.2013.08.012.
- [344] Chateauminois A, Vincent L, Chabert B, Soulier JP. Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and

- dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer (Guildf)* 1994;35:4766–74. doi:10.1016/0032-3861(94)90730-7.
- [345] Feng J, Berger KR, Douglas EP. Water vapor transport in liquid crystalline and non-liquid crystalline epoxies. *J Mater Sci* 2004;39:3413–23. doi:10.1023/B:JMISC.0000026944.85440.f3.
- [346] Nakamura K, Hatakeyama T, Hatakeyama H. Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry 1981:607–13. doi:10.1002/pol.1956.120219909.
- [347] Gao Y, Li C, Wang J, Wang B, Cui X. Investigation on fatigue behavior and damage mechanism of C/BMI composites under hygrothermal environment. *Polym Degrad Stab* 2019;169:108989. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.108989.
- [348] Xu S, Dillard DA. Environmental aging effects on thermal and mechanical properties of electrically conductive adhesives. *J Adhes* 2003;79:699–723. doi:10.1080/00218460309575.
- [349] Perret P, Chabert B, Gérard J-F. Viscoelastic study of carbon/epoxy unidirectional composite materials. *Makromol Chemie Macromol Symp* 1989;23:139–47. doi:10.1002/masy.19890230111.
- [350] Dokos L. Adoption of marine composites – a global perspective. *Reinf Plast* 2013;57:30–2. doi:10.1016/S0034-3617(13)70091-2.
- [351] Monier V, Hestin M, Trarieux M, Lemeillet A, Laroche M, Dupont V, et al. Etude préalable à la mise en place de la filière de collecte et de traitement des navires de plaisance et de sport hors d'usage sous la responsabilité des producteurs (REP). 2016.
- [352] Witik RA, Teuscher R, Michaud V, Ludwig C, Månson JAE. Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2013;49:89–99. doi:10.1016/j.compositesa.2013.02.009.
- [353] Verma S, Balasubramaniam B, Gupta RK. Recycling, reclamation and re-manufacturing of carbon fibres. *Curr Opin Green Sustain Chem* 2018;13:86–90. doi:10.1016/j.cogsc.2018.05.011.
- [354] Kim K-W, Lee H-M, An J-H, Chung D-C, An K-H, Kim B-J. Recycling and characterization of carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy matrix composites by a novel super-heated-steam method. *J Environ Manage* 2017;203:872–9. doi:10.1016/j.jenvman.2017.05.015.
- [355] Boulanghien M. Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse. Ecole des Mines d'Albi- Carmaux, 2014.
- [356] Ye SY. Valorisation de déchets composites à renfort de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse. Université de Toulouse, 2012.
- [357] Chen J, Wang J, Ni A. Recycling and reuse of composite materials for wind turbine blades: An overview. *J Reinf Plast Compos* 2019;38:567–77. doi:10.1177/0731684419833470.
- [358] Mativenga PT, Shuaib NA, Howarth J, Pestalozzi F, Woidasky J. High voltage fragmentation and mechanical recycling of glass fibre thermoset composite. *CIRP Ann - Manuf Technol* 2016;65:45–8. doi:10.1016/j.cirp.2016.04.107.
- [359] Carbon fiber reclamation: Going commercial n.d. <https://www.compositesworld.com/articles/carbon-fiber-reclamation-going-commercial> (accessed August 4, 2020).
- [360] Cousins DS, Lowe C, Swan D, Barsotti R, Zhang M, Gleich K, et al. Miscible blends of biobased poly(lactide) with poly(methyl methacrylate): Effects of chopped glass fiber incorporation. *J Appl Polym Sci* 2017;134:1–12. doi:10.1002/app.44868.
- [361] Ferriol M, Gentilhomme A, Cochez M, Oget N, Mieloszynski JL. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): Modelling of DTG and TG curves. *Polym Degrad Stab* 2003;79:271–81. doi:10.1016/S0141-3910(02)00291-4.
- [362] Godiya CB, Gabrielli S, Materazzi S, Pianesi MS, Stefanini N, Marcantoni E. Depolymerization of waste poly(methyl methacrylate) scraps and purification of depolymerized products. *J Environ Manage* 2019;231:1012–20. doi:10.1016/j.jenvman.2018.10.116.
- [363] Kaminsky W, Franck J. Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *J Anal Appl Pyrolysis* 1991;19:311–8. doi:10.1016/0165-2370(91)80052-A.
- [364] Feih S, Mouritz AP. Tensile properties of carbon fibres and carbon fibre–polymer composites in fire. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2012;43:765–72. doi:10.1016/j.compositesa.2011.06.016.
- [365] Chiang YC, Lee CY, Lee HC. Surface chemistry of polyacrylonitrile- and rayon-based activated carbon fibers after post-heat treatment. *Mater Chem Phys* 2007;101:199–210. doi:10.1016/j.matchemphys.2006.03.007.

- [366] Bieniaś J, Jakubczak P, Drożdziel M, Surowska B. Interlaminar shear strength and failure analysis of aluminium-carbon laminates with a glass fiber interlayer after moisture absorption. *Materials (Basel)* 2020;13:1–14. doi:10.3390/ma13132999.
- [367] Kinvi-Dossou G, Matadi Boumbimba R, Bonfoh N, Koutsawa Y, Eccli D, Gerard P. A numerical homogenization of E-glass/acrylic woven composite laminates: Application to low velocity impact. *Compos Struct* 2018;200:540–54. doi:10.1016/j.compstruct.2018.05.137.
- [368] Manring LE. Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* 1988;21:528–30. doi:10.1021/ma00180a046.
- [369] Manring LE. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer. *Macromolecules* 1989;22:2673–7. doi:10.1021/ma00196a024.
- [370] Manring LE, Sogah DY, Cohen GM. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. *Macromolecules* 1989;22:4652–4. doi:10.1021/ma00202a048.
- [371] Manring LE. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission. *Macromolecules* 1991;24:3304–9. doi:10.1021/ma00011a040.
- [372] Kashiwagi T, Inaba A, Brown JE, Hatada K, Kitayama T, Masuda E. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules* 1986;19:2160–8. doi:10.1021/ma00162a010.
- [373] Fateh T, Richard F, Rogaume T, Joseph P. Experimental and modelling studies on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of polymethyl methacrylate in nitrogen and air. *J Anal Appl Pyrolysis* 2016;120:423–33. doi:10.1016/j.jaap.2016.06.014.
- [374] Braido RS, Borges LEP, Pinto JC. Chemical recycling of crosslinked poly(methyl methacrylate) and characterization of polymers produced with the recycled monomer. *J Anal Appl Pyrolysis* 2018;132:47–55. doi:10.1016/j.jaap.2018.03.017.
- [375] Flynn JH, Wall LA. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J Polym Sci Part B Polym Lett* 1966;4:323–8. doi:10.1002/pol.1966.110040504.
- [376] Holland BJ, Hay JN. The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer (Guildf)* 2001;42:4825–35. doi:10.1016/S0032-3861(00)00923-X.
- [377] Denq B, Chiu W, Lin K. *Kinetic Model of Thermal Degradation of Polymers for Nonisothermal Process*. vol. 66. John Wiley & Sons, Inc; 1997.



## Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet DURACOMP dont le but est de développer un composite monolithique durable, non thermodurcissable et recyclable pour le secteur de la plaisance et des sports nautiques. Chaque année, plus de 12 000 bateaux de plaisance arrivent en fin de vie. La gestion de la filière de bateaux de plaisance hors d'usage (BPHU) est encore peu développée et la plupart d'entre eux sont actuellement soit mis en décharge puis enfouis, soit incinérés afin de les valoriser énergétiquement. Couplée à une législation de plus en plus exigeante, la recherche de solutions palliatives économiquement et écologiquement viables devient alors une priorité. Aussi, la problématique de la thèse s'inscrit tout naturellement dans une économie circulaire pérenne ciblée sur un concept nouveau et original d'écoconception piloté par et pour la fin de vie. Les objectifs de ces travaux sont d'étudier la comparaison des mécanismes de diffusion après vieillissements thermohydriques accélérés à différentes températures et leurs impacts sur le comportement mécanique entre un composite à base d'une résine thermoplastique acrylique Elium® (ARKEMA) et un système monolithique vinylester / fibres de carbone. Les résultats de durabilité du matériau composite de substitution ont ainsi montré différents comportements de diffusion, avec une sensibilité similaire de ces vieillissements sur les propriétés mécaniques en fonction de la température (comportement des deux matériaux quasi-réversible à 40 °C et endommagement permanents à 70 °C). Des modèles analytiques ont permis d'identifier les paramètres du comportement diffusif pour comprendre les types de vieillissement et endommagement mis en jeu. Finalement, une étude a été menée sur la faisabilité de valorisation de l'Elium® / fibres de carbone par recyclage et réutilisation du renfort et de la matrice acrylique. Les résultats montrent que les matériaux semi-recyclés et totalement recyclés présentent un comportement similaire au matériau de référence avec une meilleure accroche fibres/matrice constatée pour les matériaux recyclés. Ces résultats permettront alors le développement de nouvelles voies de conception de composites durables et recyclables incluant un réel pilotage aval de leur fin de vie.

### Mots clés :

Fibre de carbone ; Résine thermoplastique ; Propriétés mécaniques ; Durabilité ; Recyclage

## Abstract

This study is part of the DURACOMP project, the aim of which is to develop a durable, non-thermosetting and recyclable monolithic composite for the yachting and water sports sector. Each year, more than 12,000 pleasure boats reach the end of their life cycle. The management of the end-of-life pleasure boat sector is still underdeveloped and most of them are currently either landfilled and then buried, or incinerated in order to recover them for energy. Coupled with increasingly demanding legislation, the search for economically and ecologically viable palliative solutions then becomes a priority. Also, the PhD thesis issue fits naturally into a sustainable circular economy focused on a new and original concept of eco-design driven by and for the end-of-life. The objectives of this work are to study the comparison of diffusion mechanisms after accelerated thermo-hydric aging at different temperatures and their impact on the mechanical behaviour between a composite based on an Elium® acrylic thermoplastic resin (ARKEMA) and a vinylester / carbon fibre monolithic system. The durability results of the substitute composite material thus showed different diffusion behaviours, with a similar sensitivity of these ageing processes on the mechanical properties as a function of temperature (behaviour of the two materials which is almost reversible at 40 °C and permanent damage at 70 °C). Analytical models have allowed to identify the parameters of the diffusive behaviour in order to understand the types of aging and damage involved. Finally, a study was carried out on the feasibility of upgrading Elium® / carbon fibres by recycling and reusing the reinforcement and the acrylic matrix. The results show that the semi-recycled and fully recycled materials exhibit similar behaviour to the reference material with better fibre / matrix adhesion observed for recycled materials. These results will then allow the development of new ways of designing sustainable and recyclable composites, including real downstream management of their end of life.

### Keywords:

Carbon fibre ; Thermoplastic resin ; Mechanical properties ; Durability ; Recycling