



HAL
open science

Développement de composites thermoplastiques renforcés par des tissus de basalte et de verre : Etude de leur Durabilité et de leur Recyclabilité

Amel Sahki

► **To cite this version:**

Amel Sahki. Développement de composites thermoplastiques renforcés par des tissus de basalte et de verre : Etude de leur Durabilité et de leur Recyclabilité. Matériaux. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2022. Français. NNT : 2022EMAL0004 . tel-03920064

HAL Id: tel-03920064

<https://theses.hal.science/tel-03920064>

Submitted on 3 Jan 2023

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
DE L'INSTITUT MINES-TELECOM (IMT) –
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES D'ALÈS (IMT MINES ALÈS)**

En Génie des procédés

École doctorale GAIA – BIODIVERSITE, AGRICULTURE, ALIMENTATION, ENVIRONNEMENT, TERRE, EAU

Unité de recherche UPR Polymères Composites et Hybrides – IMT Mines Alès

**Développement de composites thermoplastiques
renforcés par des tissus de Basalte et de Verre : Etude
de leur Durabilité et de leur Recyclabilité**

Présentée par Amel SAHKI Le 12 Octobre 2022

**Sous la direction d'Anne BERGERET
et de Didier PERRIN**

Devant le jury composé de

Sandrine THERIAS, Directrice de Recherche CNRS, Université de Clermont Ferrand

Florentin BERTHET, Maître de recherche, IMT Mines Albi

Valérie MASSARDIER, Maître de Conférences HDR, Université de Lyon, INSA Lyon

Anne BERGERET, Professeur, IMT Mines Alès

Didier PERRIN, Professeur, IMT Mines Alès

Clément LACOSTE, Maître assistant, IMT Mines Alès

Karynn MORAND, Responsable Recherche et Innovation, Segula Technologies

Isabelle Andrée DUPRET, Directrice Recherche et Innovation, Segula Technologies

Rapportrice

Rapporteur

Examinatrice

Directrice de thèse

Co-directeur de thèse

Encadrant, Examineur

Invitée

Invitée



Remerciements

Plusieurs personnes m'ont permis d'arriver au bout de cette thèse, je voudrais les remercier pour toute l'aide, les conseils, les remarques (même si elles n'ont pas toutes été plaisantes à entendre) et les encouragements qu'elles m'ont apportés au cours de ces 3 années (et 1/2).

Je souhaite remercier les membres du jury, Sandrine THERIAS et Florentin BERTHET d'avoir accepté de juger le contenu scientifique de mon manuscrit de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie aussi Valérie MASSARDIER d'avoir évalué mes travaux en tant qu'examinatrice.

Je remercie l'ANRT et l'entreprise Segula Technologies pour le financement de cette thèse CIFRE.

Je tiens à remercier mon équipe d'encadrement Segula Technologies qui m'a permis de vivre cette expérience et sortir de mes retranchements. Je remercie Marilou STEVANT pour les échanges et l'intégration au sein de la BU de Bron. Je remercie Avigaël OHAYON pour tous les conseils et le suivi hebdomadaire indispensable et sans faille sur la planification et l'organisation de ma thèse. Je tiens à remercier également toutes les personnes que j'ai croisées lors de mes brefs séjours chez Segula Technologies notamment Isabelle DUPRET et Freddy HAVART pour leur gentillesse et leur bonne humeur. Bien évidemment je remercie Karynn MORAND sans qui cette thèse n'aurait peut-être pas vu le jour. Merci pour toute l'aide que tu as pu m'apporter que ce soit professionnellement mais aussi pour tes qualités humaines tout au long de la thèse et tout particulièrement les derniers mois.

Je voudrais remercier mon équipe d'encadrement du C2MA. Un grand merci à ma directrice de thèse Anne BERGERET, pour son soutien, sa motivation, et le fait d'être toujours présente quand le besoin se faisait ressentir ; *surtout quand je ne viens pas te voir et que je reste dans « mon coin »*. Malgré un planning chargé, elle a toujours su me consacrer du temps. Je remercie Didier PERRIN et Clément LACOSTE d'avoir fait partie de mon encadrement, et pour toutes les discussions constructives que nous avons eues avoir durant la thèse. Je remercie aussi, José-Marie LOPEZ-CUESTA (anciennement directeur du centre à mon arrivée) qui a fait partie aussi de mon jury lors des CSI et Solange MADEC, toujours disponible en cas de besoin.

Par ailleurs, je remercie Séverine PRESSE et Inès MEYER-ZU-RECKENDORF, « mes deux stagiaires ». Grâce à votre travail remarquable et même dans des conditions de pandémie pas toujours évidentes, vous avez su vous adapter et participer grandement à l'avancée de cette thèse. Je souhaite remercier également l'ensemble du personnel du C2MA de m'avoir aussi bien accueillie. Merci Romain R., « l'expert » des infusions, de m'avoir aidé et pour ta gentillesse. Je remercie aussi Belkacem pour son investissement, notamment lors des étapes de recyclage chimique et des analyses de Py-GC-MS, et pour toutes les discussions professionnelles ou pas, même si je suis une « parigotte ».

Mes remerciements vont aussi à mes « collègues de galère », les doctorants ou ex-doctorants. Tout d'abord, un grand merci à Kubra, Gisèle et Jamila, alias le FBI, avec qui j'ai passé de grands moments au laboratoire, mais surtout en dehors. Merci les filles d'avoir été présentes (et de l'être encore pour longtemps). Je remercie Faiza avec qui j'ai partagé le bureau quelque temps pour ses conseils et qui m'a permis de relativiser à propos de la thèse. Je tiens à saluer les anciens doctorants, Julien, Rachel et Angélique. Je remercie Haithem, qui a répondu présent et toujours été prêt à m'aider lorsque je venais te déranger dans son bureau alors qu'il était en pleine rédaction.

Enfin, je souhaite remercier ma famille, là, pour m'encourager du mieux qu'ils ont pu. A mon père, qui fait preuve de sagesse et trouve les bons mots pour me pousser à avancer. Bien évidemment je ne peux oublier ma petite mémé, qui n'oublie jamais de m'appeler et oui, insh'Allah tout va bien se passer. Merci à mes frères et à ma sœur et maintenant ma petite nièce d'être là.

Je remercie mes amies, Laetitia, Sophia, qui malgré leur agenda de ministres répondent présentes. Je remercie le marseillais, Mahdi, unique en son genre, malgré ton d'âme enfant et d'artiste incompris tu donnes mine de rien de bons des tips. On a bien rigolé surtout avec l'épisode canoë qui restera dans ma mémoire.

Et sans oublier bien sûr Azdin, ta compagnie et ta bonne humeur communicante m'ont fait oublier tous mes « soucis » et le cafard du dimanche.

Table des matières

Remerciements.....	2
Table des matières.....	4
Introduction générale.....	8
0.1. Contexte général.....	8
0.2. Verrous scientifiques de la thèse.....	10
0.2.1. Verrou 1 : Connaître et maîtriser l’impact des conditions d’usage des composites Elium©/verre ou basalte sur leurs propriétés mécaniques et leur microstructure	11
0.2.2. Verrou 2 : Etudier le potentiel de recyclage mécanique et chimique des composites Elium©/verre ou basalte et développer des des composites de seconde génération performants... ..	12
0.3. Organisation du manuscrit	12
Chapitre I : Etat de l’art.....	14
I. 1. Introduction.....	14
I. 2. Les matériaux composites : constituants et mise en œuvre	14
I.2.1. Les matrices	14
I.2.2. Les renforts	17
I.2.3. L’utilisation des fibres de basalte pour le renforcement des composites thermoplastiques	23
I. 3. Mise en œuvre des composites thermoplastiques à fibres longues	24
I.3.1. Utilisation de rovings pré-imprégnés	24
I.3.2. Utilisation de fibres coméleées	25
I.3.3. Procédé de « film stacking ».....	26
I.3.4. Procédé d’infusion	27
I. 4. Comportement en vieillissement des matériaux composites	27
I.4.1. Résistance au vieillissement hygrothermique	27
I.4.2. Résistance au vieillissement UV	31
I.4.3. Résistance au vieillissement naturel.....	31
I. 5. Les différentes voies de Recyclage	32
I.5.1. Recyclage mécanique.....	34
I.5.2. Recyclage par solvolysse	42
I. 6. Conclusion de l’état de l’art.....	60
Chapitre II : Matériaux et méthodes	63
II. 1. Matériaux utilisés	63
II.1.1. 2.Les fibres de renforcement (tissus et fibres courtes).....	63

II.1.2.	Les matrices thermoplastiques	65
II. 2.	Préparation des composites	66
II.2.1.	La mise en œuvre	66
II.2.2.	Découpe et préparation des échantillons	69
II. 3.	Dispositifs de vieillissement.....	69
II.3.1.	Vieillissement naturel.....	69
II.3.2.	Vieillissement artificiel	71
II. 4.	Méthodes de recyclage.....	73
II.4.1.	Protocole du recyclage mécanique	73
II.4.2.	Protocole du recyclage par dissolution	78
II. 5.	Techniques de caractérisation.....	80
II.5.1.	Caractérisation mécanique et thermomécanique.....	80
II.5.2.	Observations microscopiques	83
II.5.3.	Détermination de la porosité	83
II.5.4.	Comportement en température	84
II.5.5.	Analyses chimiques	85
Chapitre III :	Influence de la durabilité sur les propriétés thermomécaniques et structurales des composites thermoplastiques	88
III. 1.	Introduction.....	88
III. 2.	Influence d'un vieillissement hygrothermique sur les propriétés des composites.....	88
III.2.1.	Influence d'un vieillissement hygrothermique sur l'aspect visuel et structurel des composites.....	88
III.2.2.	Prise de masse des composites	91
III.2.3.	Etude de l'évolution des propriétés thermomécaniques des composites au cours du vieillissement en conditions hygrothermiques.....	94
III.2.4.	Etude de l'évolution des propriétés mécaniques des composites au cours du vieillissement en conditions hygrothermiques	98
III. 3.	Influence d'un vieillissement UV sur les propriétés des composites	100
III.3.1.	Influence du vieillissement UV sur l'aspect visuel et structurel des composites.....	100
III.3.2.	Etude de l'évolution des propriétés thermomécaniques des composites au cours du vieillissement UV.....	101
III.3.3.	Etude de l'évolution des propriétés mécaniques des composites au cours du vieillissement UV	103
III.3.4.	Compréhension des mécanismes de dégradation UV des composites	106
III. 4.	Influence d'un vieillissement naturel sur les propriétés des composites	109
III.4.1.	Conditions météorologiques du vieillissement naturel.....	109

III.4.2.	Influence d'un vieillissement naturel sur l'aspect visuel et structurel des composites.....	111
III.4.3.	Prise de masse des composites	114
III.4.4.	Evolution des propriétés thermomécaniques des composites au cours du vieillissement naturel	115
III.4.5.	Evolution des propriétés mécaniques des composites au cours du vieillissement naturel	118
III. 5.	Conclusion.....	122
Chapitre IV : Capacité de recyclage des composites thermoplastiques structuraux		124
IV. 1.	Introduction	124
IV. 2.	Recyclage mécanique	124
IV.2.1.	Détermination du protocole adapté	125
IV.2.2.	Propriétés mécaniques des composites de seconde génération intégrant des broyats recyclés	136
IV.2.3.	Mise en œuvre de composites recyclés chargés à 20%	141
IV. 3.	Recyclage chimique par Dissolution	143
IV.3.1.	Détermination du protocole de dissolution des composite Elium®/basalte	143
IV.3.2.	Caractérisation des tissus de basalte recyclés.....	149
IV.3.3.	Caractérisations des phases recyclées	152
IV.3.4.	Mise en œuvre et propriétés (thermo)mécaniques des composites de seconde génération	154
IV. 4.	Conclusion du chapitre IV	159
Conclusion générale.....		162
Références bibliographiques		166
Liste des Figures.....		174
Liste des Tableaux.....		180
ANNEXES		182
Résumé		185

Introduction générale

0.1. Contexte général

Depuis plusieurs années, les préoccupations environnementales conduisent à des réglementations toujours plus contraignantes en particulier dans le secteur automobile. En effet, depuis 2020, un rejet maximal de 95 g de CO₂ au kilomètre parcouru est imposé sur l'ensemble des véhicules européens[1] .. Cette valeur risque de poursuivre sa diminution avec les années, comme le montre la Figure 0. 1.

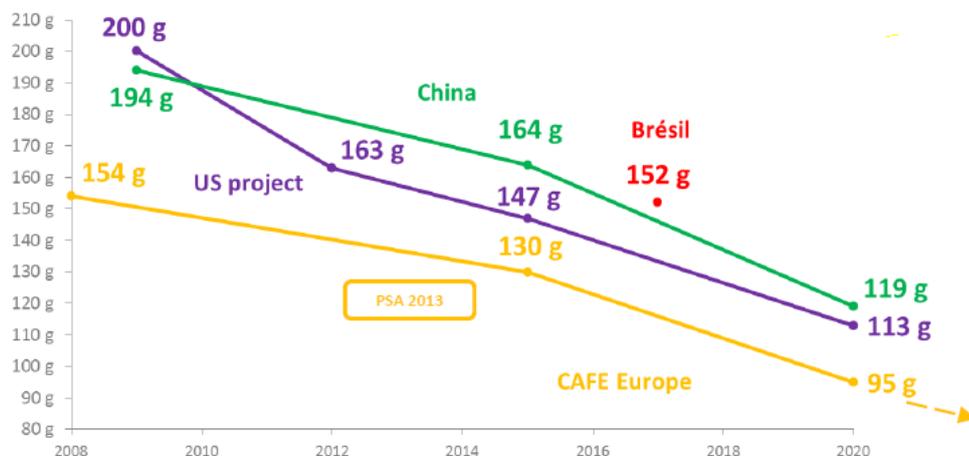


Figure 0. 1 : Evolution des réglementations propres aux émissions CO₂ [1]

Pour respecter ces cibles réglementaires, les constructeurs automobiles participent donc à une course à l'allègement des véhicules. D'après la littérature, 10 kg gagnés réduisent de 1 g les émissions de CO₂ par kilomètre [2] Pour ce faire, les métaux, majoritairement présents au sein des véhicules actuels (70-75% en masse), sont petit à petit remplacés par des matériaux plus légers comme les matériaux composites, et plus spécifiquement les composites à matrice organique renforcés de fibres de verre. Leurs principaux avantages sont leur légèreté, leur résistance mécanique et chimique, la maintenance réduite, la liberté de forme et la possibilité de remplir plusieurs fonctions. Leurs propriétés mécaniques sont égales voire supérieures à celles des métaux, dès lors que la comparaison est réalisée en valeurs spécifiques (rapportées à la masse volumique de chaque matériau).

Deux principales familles de matériaux composites à matrice organique sont à distinguer : les composites thermodurcissables et les composites thermoplastiques. Actuellement, les composites thermodurcissables représentent 70% des composites utilisés en Europe. Cependant, depuis quelques années, la question de leur recyclabilité se pose. En effet, depuis 2015, la réglementation impose que 95% de la masse d'un véhicule puisse être réutilisée ou valorisée, dont 85% en recyclage [3]. Ces valeurs sont calculées sur la base d'une masse moyenne par véhicule, pour chaque constructeur, en fonction du nombre de véhicules produits par an. Ceci explique le développement de composites dont la matrice est théoriquement recyclable : les composites thermoplastiques. Contrairement aux composites thermodurcissables auxquels les liaisons chimiques fortes confèrent une mise en forme irréversible, les

liaisons physiques faibles de Van Der Waals¹ présentes dans les composites thermoplastiques rendent leur transformation réversible. Les polymères thermoplastiques se présentent sous forme de poudres ou granulats, ce qui leur permet d'être prêts à l'emploi. Au contraire, les résines thermodurcissables se présentent sous forme liquide à température ambiante avec une durée de vie limitée une fois produite (de 6 mois à 1 an). De plus, le temps de fabrication est sensiblement écourté (de l'ordre de la minute pour les polymères thermoplastiques contre plusieurs heures dans le cas des résines thermodurcissables), ce qui est compatible avec la production en série. Actuellement, les principaux freins à l'emploi de ces composites thermoplastiques par les constructeurs sont, entre autres, le coût de la production (fabrication à haute pression demandant de l'outillage plus robuste, température de travail non conventionnel (>>40°C), phase de refroidissement nécessaire), la tenue à la température limitée (propriétés mécaniques médiocres à des températures élevées) et les problématiques liées à la coexistence entre matériaux (assemblages pour multi matériaux). Les composites thermoplastiques sont ainsi principalement limités à l'aménagement intérieur et non aux pièces de structure ou semi-structurelles.

Si les composites thermoplastiques à fibres courtes (longueur inférieure à 1 mm dans le composite) représentent la majorité des applications dans l'automobile, ils ne concernent que des pièces non structurelles comme des pièces sous capot (rampe d'injection, collecteur d'admission, couvre-culasse, boîte à eau...) ou d'intérieur (tableau de bord...) ou de carrosserie (pare-choc...) en particulier en raison de la limitation en taux de renfort des procédés de mise en œuvre conventionnels des composites thermoplastiques (30 à 40% en masse de renfort maximum). Afin de viser des **applications (semi-) structurelles**, des renforts de type tissus sont à envisager et des procédés adaptés à ceux-ci, comme le procédé d'infusion.

Le procédé d'infusion était jusqu'alors également dédié aux composites thermodurcissables (époxy, polyester insaturé, vinylester). Mais il s'impose depuis 2014 dans le domaine des composites thermoplastiques avec la mise sur le marché de nouvelles résines thermoplastiques liquides de type méthacrylate commercialisées par la société Arkema, comme la résine Elium[®] [4]. Il permet en effet de produire des pièces thermoplastiques stratifiées (avec des tissus), d'atteindre des taux massiques de renfort bien plus élevés (70 à 80% en masse de renfort) que les composites thermoplastiques à fibres courtes et donc de viser des applications (semi-)structurelles. A ce jour, de nombreux projets ont vu le jour sur le développement de composites thermoplastiques à base d'Elium[®] en particulier dans le domaine de l'éolien avec le projet ZEBRA (Zero waste Blade REseArch) lancé en 2020, mais aussi dans les domaines du nautisme, du renforcement des bétons et du stockage de l'hydrogène [4].

Ainsi l'intégration de composites thermoplastiques à usage (semi-)structurel (tissus de verre et de basalte) à base de résine Elium[®] dans les véhicules a été l'objectif de cette thèse. Toutefois cette intégration nécessite que ces nouveaux matériaux répondent aux exigences du secteur automobile en termes de durabilité et de recyclabilité comme l'attestent les verrous scientifiques présentés ci-après.

¹ Interaction électrique de faible intensité entre atomes et molécules.

0.2. Verrous scientifiques de la thèse

Avant la sélection finale des composites thermoplastiques à base de résine Elium[®] [5][6], une étude préliminaire avait été menée entre la société SEGULA Technologies et l'IMT Mines Alès pour effectuer un premier choix des différents matériaux et procédés envisageables afin de produire des composites thermoplastiques à hautes performances mécaniques pour le secteur de l'automobile.

Quatre procédés avaient été comparés, comme le montre la Figure 0. 2. Le premier procédé était le procédé de thermocompression de type « film stacking » qui consistait à superposer alternativement des films de polymère thermoplastique et des tissus et à mettre en œuvre ainsi des composites thermoplastiques stratifiés par thermocompression. Des films de polyester de type PBT² et PET³ avaient été choisis ainsi que des tissus de différentes armures (toile, sergé, satin) et des non tissés de verre et de basalte. Le second procédé était le procédé de thermocompression de type comélage qui consistait à superposer des tissus comelés de fibres de polymère thermoplastique et de fibres de verre (rovings hybrides) et à mettre en œuvre ainsi des composites thermoplastiques stratifiés par thermocompression. Deux types de comelés commerciaux, se différenciant sur le plan de leur structure, ont été étudiés ; à savoir, des comelés de la société PHP Fibers GmbH (couche de fibres de verre de 0,3 mm environ insérée entre deux couches de 0,1 mm environ de fibres de polymère) à base de PET ou de PA66⁴ et des comelés de la société COMFIL (mélange plus intime de fibres de verre et de polymère) à base de PET et de PA6. Enfin le troisième procédé était le poudrage de poudres de PA11⁵ par voie électrostatique sur des mats de verre et des toiles de basalte (procédé breveté par la société Fibroline à Ecully, 69) et à mettre en œuvre des composites thermoplastiques stratifiés par thermocompression. Le quatrième et dernier procédé était le procédé d'infusion de la résine Elium[®] sur des tissus de verre et de basalte. L'ensemble de ces quatre procédés avait été comparé aux procédés d'injection de composites thermoplastiques renforcés de fibres courtes (verre et basalte) à base de PET, PBT et de PA66.

Comme le montre la Figure 0. 2, cette étude préliminaire a clairement montré l'intérêt des composites à base de résine Elium[®] renforcée par des tissus de verre et de basalte et obtenus par infusion en termes de performances mécaniques spécifiques (contrainte à rupture et module spécifique) en traction.

² PBT : polybutylène téréphtalate

³ PET : polyéthylène téréphtalate

⁴ PA66 : polyamide-6,6

⁵ PA11 : polyamide-11

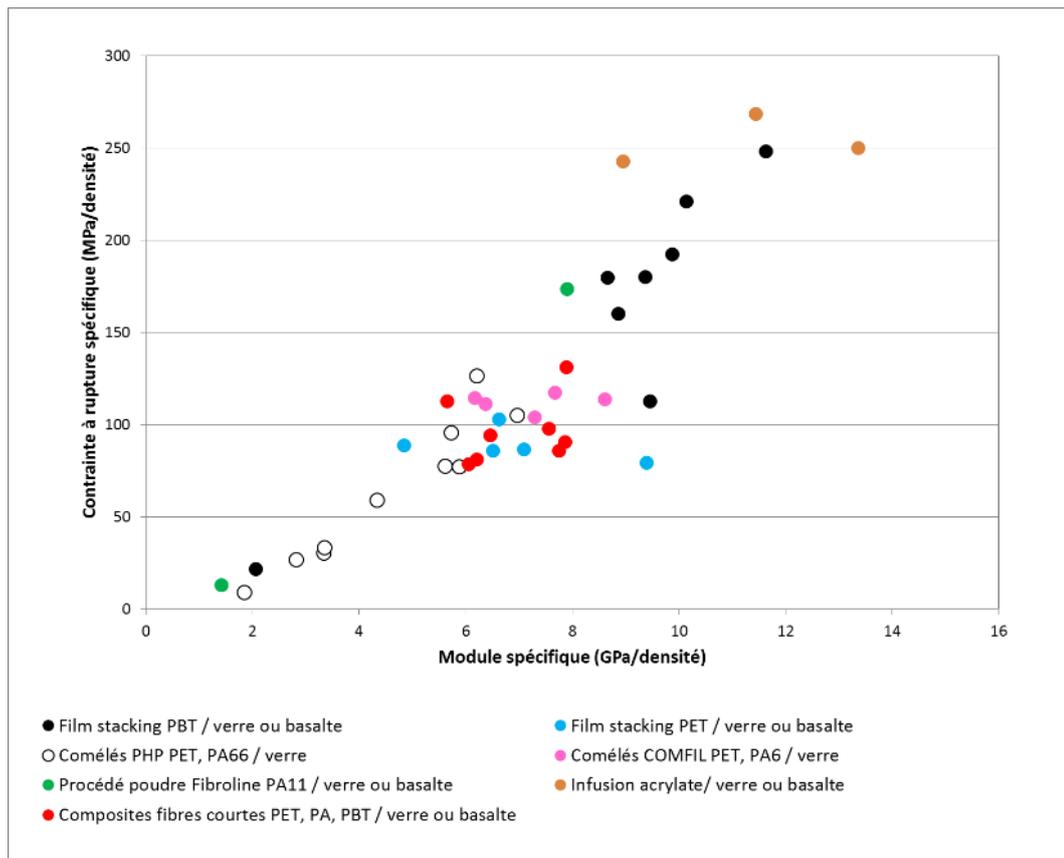


Figure 0. 2 : Diagramme de performances de différents composites thermoplastiques fibres longues par comparaison à des composites fibres courtes

Sur cette base d'étude préliminaire, deux verrous scientifiques se sont donc dégagés qui sont présentés ci-dessous.

0.2.1. Verrou 1 : Connaître et maîtriser l'impact des conditions d'usage des composites Elium®/verre ou basalte sur leurs propriétés mécaniques et leur microstructure

La dégradation des composites, notamment ceux à base de fibres de verre, est étudiée depuis plusieurs années. Celle-ci se traduit principalement par une altération des propriétés mécaniques due à une plastification de la matrice et/ou des coupures de chaînes de la matrice et/ou une décohésion à l'interface fibre/matrice. Les mécanismes de vieillissement mis en jeu sont très dépendants du type de vieillissement, humidité relative, immersion, exposition aux UV, température, sollicitations mécaniques. Des effets synergétiques ont pu être observés lors de la combinaison de sollicitations mécaniques et environnementales.

Par contre, peu de travaux concernent la durabilité de composites thermoplastiques de résine Elium® renforcé par des tissus de verre et de basalte et obtenus par infusion. Cette thèse contribuera également à approfondir le sujet.

0.2.2. Verrou 2 : Etudier le potentiel de recyclage mécanique et chimique des composites Elium®/verre ou basalte et développer des des composites de seconde génération performants

Outre la réutilisation (recyclage primaire), il existe 3 autres voies principales de valorisation potentielles des déchets plastiques : le recyclage mécanique (dit secondaire), le recyclage chimique (dit tertiaire) et les procédés thermiques (dits quaternaires) ces derniers n'étant pas étudiés dans cette thèse.

Le recyclage mécanique des composites en fin de vie implique différentes étapes qui sont leur comminution (broyage, micronisation), le tri/séparation des broyats obtenus pour une incorporation dans un polymère (en tant que charges ou renforts) générant une matière première secondaire. Ce procédé a déjà été largement utilisé pour différentes familles de déchets/matériaux en fin de vie : les déchets électroniques, électrotechniques et électriques (D3E)[7], les véhicules hors d'usage (VHU)[8], les biocomposites[9].

Le recyclage chimique est le terme utilisé pour se référer à des procédés technologiques, soit de solvolysé soit de dissolution. La solvolysé permet la récupération des fibres et de la résine polymère dissoute. La dissolution permet de récupérer les monomères qui peuvent servir ensuite à resynthétiser des polymères. Les procédés de dissolution font actuellement l'objet des projets en cours cités précédemment qui visent à implémenter la résine Elium® dans les secteurs de l'éolien entre autres.

Dans cette thèse, les deux voies de recyclages, recyclage mécanique et recyclage chimique par solvolysé, sont étudiées en vue d'une appropriation pour des applications industrielles

0.3. Organisation du manuscrit

Ce manuscrit de thèse comporte ainsi en premier lieu une revue bibliographique portant sur les différents constituants des matériaux composites sélectionnés pour ces travaux, à savoir la résine Elium® d'une part et les tissus de verre et de basalte d'autres part, le tout en association avec le procédé d'infusion. Ensuite un état de l'art sur la durabilité des composites en général et des composites à base de résine Elium® sera effectué. Enfin, une partie dédiée aux voies de recyclage des composites sera développée.

Un deuxième chapitre vise à présenter les matériaux mis en œuvre ainsi que les méthodes de caractérisation de ceux-ci.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de la résistance au vieillissement des composites Elium® renforcés de tissus de verre et de basalte. Plusieurs conditions de vieillissement artificiel seront comparées, conditions en adéquation avec le secteur automobile : vieillissements hygrothermiques et sous exposition UV. Une étude de vieillissement naturel sera également effectuée.

Le quatrième chapitre s'intéresse à la recyclabilité des composites Elium® renforcés de tissus de verre et de basalte par voie mécanique et par solvolysé. Dans les deux cas, des composites dits de *seconde génération* (à partir de la matière recyclée) seront obtenus, dont les propriétés seront comparées à celles des composites de première génération, c'est-à-dire les composites initiaux.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion sur les nouvelles connaissances acquises au titre de ces travaux de thèse et aux perspectives qui peuvent leur être données.

Chapitre I : Etat de l'art

I. 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à une veille bibliographique sur les matériaux composites fréquents dans le milieu industriel automobile, en passant de leur conception jusqu'à leur fin de vie.

L'étude bibliographique s'intéresse dans un premier temps aux matériaux composites et tout particulièrement ceux à matrice thermoplastique dont la résine Elium® développée en 2014 par la société Arkema. Aussi, les fibres de basalte et les fibres de verre en lien avec cette résine acrylique thermoplastique, seront présentés dans cet état de l'art car principaux choix de renforts de ces travaux de thèse.

Une deuxième partie de l'état de l'art est consacrée aux différents procédés de mise en œuvre des composites thermoplastiques à fibres longues.

Par la suite, dans la troisième partie, une étude sur le comportement en vieillissement des matériaux composites est présentée.

Enfin, l'étude bibliographique se termine avec les travaux référencés sur le recyclage mécanique et le recyclage chimique notamment par solvolys/dissolution.

I. 2. Les matériaux composites : constituants et mise en œuvre

I.2.1. Les matrices

La matrice est une phase continue qui permet de lier les fibres du renfort. Elle transmet les efforts et assure la cohésion de la structure d'un composite [10]. Elle apporte la cohésion au matériau en répartissant les efforts appliqués au composite sur toutes les fibres. La matrice peut être organique ou minérale. Dans le domaine des composites à matrice organique, deux grandes catégories de polymères sont généralement considérées : les thermoplastiques et les thermodurcissables.

La distinction principale entre ces deux catégories de polymère réside dans la façon dont il se construit à partir du monomère. L'assemblage ou l'enchaînement des monomères détermine pratiquement toutes les propriétés mécaniques et physiques du polymère résultant, ainsi que les procédés de mise en forme en produit industriel.

I.2.1.1. Matrice thermodurcissable

Les thermodurcissables présentent une structure tridimensionnelle. La polymérisation induit un pontage des macromolécules et cette structure se solidifie de façon définitive lors du chauffage selon la forme souhaitée. Pour le matériau obtenu après mise en œuvre, les liaisons entre macromolécules sont des liaisons chimiques fortes de type covalent.

Les résines thermodurcissables utilisées dans la formulation des composites peuvent être classées en 5 grandes catégories : les polyesters insaturés, les vinylesters, les phénoliques, les époxy et les polyuréthanes thermodurcissables.

En général, les résines thermodurcissables ont un comportement à rupture fragile, avec une déformation à la rupture de 4 à 5 %. Les matrices polymères thermodurcissables sont généralement utilisées en dessous de leur température de transition vitreuse (T_g)⁶ car elles sont totalement amorphes et ont un comportement caoutchoutique au-dessus de cette température [11]. Du fait de leur caractère amorphe, elles ne présentent pas de température de fusion.

Ainsi le réseau de molécules est formé de manière irréversible, ce qui empêche toute récupération de la résine par simple procédé thermique [11].

1.2.1.2. Matrice thermoplastique

Les matrices thermoplastiques présentent une structure linéaire (ou légèrement ramifiée) de chaînes macromoléculaires enchevêtrées. Les liaisons entre les macromolécules sont des liaisons physiques faibles de type hydrogène ou Van der Waals. Lors de la mise en forme par chauffage, les liaisons sont rompues, provoquant un écoulement et une fusion. Cette transformation est réversible [11].

En théorie, les thermoplastiques peuvent être mis en forme quasiment à l'infini. Ce type de résine est régénérable, contrairement aux résines thermodurcissables [10].

Il existe deux types de thermoplastiques : les amorphes dont les plus connus sont le PolyCarbonate (PC), le PolyMéthAcrylate de Méthyle (PMMA) et le PolyStyrène (PS) et les semi-cristallins dont les plus connus sont le PolyEthylèneTéréphtalate (PET), PolyPropylène (PP), le PolyEthylène (PE), le PolyAmide (PA) et le PolyButylène Téréphtalate (PBT).

Les thermoplastiques ont un comportement ductile avec une déformation à la rupture de 100 à 200 % comme pour le polyéthylène ou fragile avec une déformation à rupture inférieure à 10% comme le polyamide.

Si les procédés de mise en œuvre des composites thermoplastiques permettent de produire des pièces de formes plus complexes que les composites thermodurcissables, leur thermosensibilité est un inconvénient qui pénalise leur utilisation comme composite à hautes performances.

Dans le *Tableau I-1*, les différentes caractéristiques des deux types de matrice sont comparées vis-à-vis de critères tels que l'état de base, l'assemblage, le stockage, la mouillabilité des renforts, le moulage, la tenue au choc et à la température, les chutes et déchets et les conditions de travail. Il est important de souligner la facilité d'emploi des thermoplastiques ainsi que la recyclabilité.

Tableau I-1 : Propriétés des matrices thermoplastiques et thermodurcissables [10].

⁶ T_g : intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide

Critères/ Matrices	Thermoplastiques	Thermodurcissables
État de base	Solide-prêt à l'emploi	Liquide visqueux
Assemblage	Facilité	Assemblage par collage délicat
Stockage	Illimité	Réduit (précautions à prendre)
Mouillabilité des renforts	Difficile	Aisée
Moulage	Chauffage	Chauffage continu
Tenue au choc	Assez bonne	Limitée (× 2)
Tenue thermique	Réduite	Correcte
Chutes et déchets	Recyclable	Perdus ou utilisés comme charges
Conditions de travail	Propreté	Emanation de C.O.V au cours de la mise en oeuvre

1.2.1.3. Structure et propriétés de la résine Elium®

L'intérêt de la résine Elium® produite par la société ARKEMA (2014) réside dans le fait qu'il s'agit d'une résine thermoplastique qui peut être transformée à température ambiante par des procédés jusqu'alors dédiés aux résines thermodurcissables (Resin Transfer Moulding, Infusion) [12]. La résine Elium® est obtenue à partir d'un mélange réactif à faible viscosité de solutions polymères de monomères méthacryliques (méthacrylate de méthyle (MMA), alkyl acrylique) et de chaînes de copolymères⁷ acryliques (viscosité de 100 cPs) et éventuellement d'autres comonomères⁸. Sa polymérisation (Figure I-1) est activée par un peroxyde de dibenzoyle comme initiateur thermique et peut être réalisée à température ambiante en présence d'un catalyseur à base de sel de fer [13]. L'initiateur est un peroxyde de dibenzoyle sous forme de poudre blanche à écoulement libre avec 50% de phtalate de dicyclohexyle et les principaux produits de décomposition, selon ARKEMA, sont le dioxyde de carbone, le benzène, l'acide benzoïque, le diphényle et le phénylbenzoate [12].

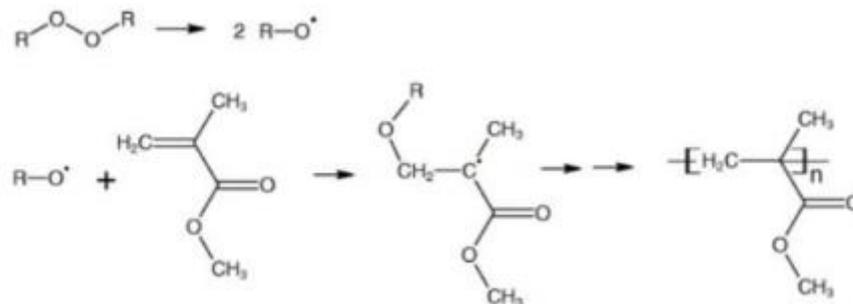


Figure I-1 : Polymérisation vinylique sans radicaux du MMA en PMMA avec un initiateur peroxyde de dibenzoyle (C₁₄H₁₀O₄) [12]

Le matériau final présente donc deux avantages : à la fois la rapidité et la simplicité de la polymérisation radicalaire (comparable par exemple aux polyesters insaturés) et la ténacité⁹ d'un copolymère acrylique tel que le PMMA [13].

Le Tableau I-2 donne les caractéristiques physiques de plusieurs types de résines Elium®. La formulation utilisée dans cette thèse est l'Elium® 150 de dénomination E150, le nombre 150 étant relatif à sa faible

⁷ Polymère formé de macromolécules dont les chaînes renferment au moins deux types d'unités monomère.

⁸ Molécules de départ relativement petites qui peuvent se lier de façon covalente les unes aux autres lors d'une copolymérisation.

⁹ Capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure

viscosité (en cPs ou encore mPa.s). Elle est notamment adaptée à l'infusion de composites et utilisable à température ambiante. L'Elium® 150 possède une élongation en traction deux fois plus élevée que l'Elium® 180 et l'Elium®188 O, une contrainte en compression également supérieure à celles-ci et une contrainte et module de compression plus importantes.

Tableau I-2 : Liste des résines Elium® avec leurs propriétés physiques [14]

Commercial name	Elium® 150	Elium® RT150	Elium® 180	Elium® 188, Elium® 188 O	Elium® 280	Elium® C595 E
New name assignation	E-150	E-RT150	E-180	E-188O	E-280	E-C595E
Recommended process	Infusion	Injection	Infusion; injection	Infusion; injection	-	Pultrusion; wet compression; winding
Viscosity at 25°C (m.Pas)	100	100	100	100	-	500
Process temp. (°C)	15-25	15-25	20-60	20-60	-	20-115
Process time @ 25°C (min)	55-60	55-60	45-60	45-60	-	Adjustable
Initiator/Catalyst	Dibenzoyl peroxide	Dibenzoyl peroxide	Dibenzoyl peroxide	Dibenzoyl peroxide	-	Peroxide blend
Tensile strength (MPa)	76	76	66	66	76	66
Tensile modulus (GPa)	3.3	3.3	3.17	3.17	3.3	3.17
Elongation (%)	6	6	2.8	2.8	6	-
Compressive strength (MPa)	130	130	116	116	-	-
Compressive modulus (GPa)	-	-	3.83	3.83	-	-
Flexural strength (MPa)	130	130	111	111	-	-
Flexural modulus (GPa)	3.25	3.25	2.91	2.91	-	-

Le comportement mécanique de la résine Elium® se révèle très proche de celui du PMMA (Tableau I-3) et présente des caractéristiques intéressantes.

Tableau I-3 : Données mécaniques et thermiques du PMMA (source : logiciels CES d'ANSYS et Granta EduPack)

Mechanical			
Young's modulus	2.7	- 2.9	GPa
Shear modulus	* 0.968	- 1.04	GPa
Bulk modulus	* 4.32	- 4.536	GPa
Poisson's ratio	* 0.3868	- 0.4025	
Yield strength (elastic limit)	* 57.76	- 63.68	MPa
Tensile strength	72.2	- 79.6	MPa
Compressive strength	75.8	- 131	MPa
Flexural strength (modulus of rupture)	* 101.1	- 111.4	MPa
Elongation	2	- 7	%
Hardness - Vickers	* 17.3	- 19.1	HV
Fatigue strength at 10 ⁷ cycles	15.2	- 16.8	MPa
Fracture toughness	0.7	- 1.6	MPa.m ^{1/2}
Mechanical loss coefficient	* 0.01379	- 0.01481	
Thermal			
Glass temperature	91	- 109	°C
Maximum service temperature	44	- 56	°C
Minimum service temperature	-80	- -60	°C
Thermal conductivity	0.167	- 0.251	W/m.K
Specific heat	1485	- 1515	J/kg.K
Thermal expansion coefficient	90	- 162	µstrain/°C

En effet, elle assure une bonne comptabilisation avec les fibres de verre et de carbone. Elle répond également aux directives REACH¹⁰ contrairement aux polyesters insaturés. De plus, elle s'adapte à des formes de moule complexes [15].

Le procédé de mise en forme utilisé est l'infusion également nommé procédé LRI (Liquid Resin Infusion).

1.2.2. Les renforts

Les renforts contribuent à la rigidité et à la résistance du matériau composite. Il existe différents types de renforts, organiques ou minéraux. Les renforts les plus utilisés dans les composites industriels sont les

¹⁰ REACH est un règlement européen (règlement n°1907/2006) entré en vigueur en 2007 pour sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie européenne.

fibres de carbone et les fibres de verre. La fibre de basalte est utilisée comme matériau résistant au feu dans l'industrie spatiale et automobile. Elle affiche sa supériorité en termes de résistance mécanique (traction), de durabilité en milieu basique et de qualité de surface.

1.2.2.1. La fibre de verre

Les fibres de verre entrent dans la composition d'une majorité de composites à matrice polymère (plus de 80 %). En effet, les fibres de verre font valoir un coût de production bien plus bas que les fibres de carbone et les propriétés mécaniques restent suffisantes pour des applications à large diffusion [10].

L'industrie verrière propose plusieurs produits différents par leurs compositions chimiques (Cf. Tableau I-4 et Tableau I-5) : le verre E, les verres R (58-60% de silice) et S (64-65% de silice) très voisins[16]. Il existe également du verre A, verre alcalin pour le contact avec le ciment par exemple, du verre AR, alcalino-résistant, qui est le concurrent direct du basalte. Cependant à durabilité en milieu alcalin équivalent, le verre AR a des propriétés mécaniques plus faibles que le basalte.

Tableau I-4 : Propriétés générales et composition de différentes familles de fibres de verre de renforcement [17]

Type	Propriétés générales	Composition
E (0 à 10 % en masse B ₂ O ₃)	À usage général	Boro-aluminosilicate
E (5 à 10 % en masse B ₂ O ₃)	À usage électronique	Boro-aluminosilicate
E-CR	Verre E modifié présentant une résistance en milieu acide améliorée	Aluminosilicate
D	Propriétés diélectriques améliorées	Borosilicate
A	Forte teneur en alcalins (Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O)	Verre sodocalcique (verre Float)
C	Bonne résistance en milieu acide (excepté acide HF)	Borosilicate d'alcalins
R, S et S ₂ et H, HiPer-tex, HS	Haute résistance mécanique	Aluminosilicate
AR	Bonne résistance en milieux acides et basiques	Zirconosilicate

Tableau I-5 : Tableau de composition chimique des différents type de fibre de renforcement de verre [18]

Principaux constituants		Composition massique (%)							
		Verre E (1)	Verre D (2)	Verre A (1)	Verre C (1)	Verre R (5)	Verre S (3)	Verre AR (4)	Verre E-CR (3)
Silice	SiO ₂	53 à 56	73 à 74	70 à 72	60 à 65	58 à 60	64 à 65	60 à 63	52 à 56
Alumine	Al ₂ O ₃	12 à 16	Traces	0,5 à 2,5	2 à 5,5	23,5 à 25,5	24 à 25	0,3 à 0,7	10 à 16
Chaux	CaO	21 à 24	0,5 à 0,6	5 à 10	12 à 14	14 à 17	0,6 à 5,2	18 à 25
Magnésie	MgO			1 à 4	1 à 3				
Oxyde de bore	B ₂ O ₃	5 à 9	22 à 23	0 à 0,5	2 à 5,5	0,05	0 à 5
Fluor	F	0 à 1	0,05
Oxyde de sodium	Na ₂ O	= 1	1,3	12 à 15	8 à 10	} 0 à 1 {	14,8 à 15,8	} = 1
Oxyde de potassium	K ₂ O								
Oxyde de zirconium	ZrO ₂	15,8 à 19,5
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	Traces	0,05	0 à 0,5
Oxyde de titane	TiO ₂	1	0,1 à 0,2	0,05 à 0,07	0 à 3

(1) D'après les analyses de produits commerciaux de différentes origines.
(2) D'après des documentations techniques de Vetrotex.
(3) D'après des documentations techniques d'Owens Corning.
(4) D'après les analyses des produits d'Owens Corning et des produits Nippon Electric Glass.
(5) D'après la norme NF L 17-751 d'avril 1992.

Les fibres de verre sont des filaments de diamètre usuel de 10-15 µm obtenus à partir de la fusion à 1400-1500°C d'un mélange de composés minéraux tels que des vitrifiants, comme la silice SiO₂ et l'oxyde de bore B₂O₃, des fondants pour abaisser la température de fusion comme l'oxyde de sodium Na₂O, l'oxyde de potassium K₂O, des stabilisants comme l'alumine Al₂O₃, la chaux CaO et la magnésie MgO et d'autres additifs comme le fluor F, l'oxyde de zirconium ZrO₂, l'oxyde de fer Fe₂O₃ et l'oxyde de titane TiO₂) [10].

Les variations de composition en ses différents constituants en fonction du type de verre sont résumées dans le Tableau I-6.

Après fibrage, les fibres subissent différents traitements de surface (ensimages) destinés à empêcher leur rupture pendant leur mise en œuvre et à assurer la cohésion des filaments entre eux (ensimage textile) et à améliorer l'adhésion fibre/matrice dans les composites (ensimage plastique), et donc les propriétés des composites. La majorité des traitements assurent les deux fonctions (ensimage textilo-plastique) [16].

Les fibres de verre présentent de bonnes propriétés, notamment une résistance à la traction comparable à celle des aciers les plus résistants. Le *Tableau I-6* répertorie les valeurs des modules d'Young E, des allongements à la rupture A, des contraintes à rupture en traction et des densités pour les fibres de verre E et les fibres de carbone.

Tableau I-6 : Comparaison des caractéristiques en traction et de la densité des fibres de verre E et de carbone [19]

Fibre	E (GPa)	A (%)	σ_u (MPa)	Densité
Verre E	72-73	4,6-4,8	3200-3400	2,54
Carbone	230	1,5	3500	1,7-1,9

Les composites renforcés en fibres de verre sont particulièrement intéressants étant donné leur bon rapport en termes de performance mécanique/ coût de production. Un avantage important des fibres de verre dans la production des composites est leur excellente adhésion fibre/matrice avec une majorité de résines polymères via l'ensimage, qu'il s'agisse de résines thermoplastiques ou thermodurcissables.

En résumé, les fibres de verre bénéficient d'un coût de production faible (comparé au carbone) et démontrent de bonnes propriétés mécaniques en traction (module d'élasticité et taux d'allongement à la rupture).

1.2.2.2. La fibre de basalte

Découvert en 1923 par les scientifiques américains, le basalte a été longtemps restreint au secteur militaire. Depuis 10 ans ce matériau regagne en popularité surtout sous forme fibreuse.

Principal constituant de la couche supérieure de la croûte océanique, sous forme de roche volcanique, le basalte est issu d'un magma refroidi rapidement au contact de l'eau ou de l'air. Le basalte a l'avantage d'être présent en abondance sur le globe mais sa composition peut varier selon les régions. C'est pourquoi il est modifié à l'aide de différents oxydes pour que sa composition soit relativement stable entre les différentes productions.

Le procédé de fabrication des fibres de basalte est similaire à celui des fibres de verre mais moins coûteux car l'ajout d'adhésif n'est pas nécessaire. La mise en forme se décompose en plusieurs étapes : l'affinage de la poudre à 1500-1700°C (la composition est chauffée jusqu'à homogénéisation) soit à des températures légèrement supérieures au verre, le filage par étirement (le basalte en fusion est transformé en filaments de diamètres proches de ceux des filaments de verre), l'ensimage (revêtement protecteur pour éviter une rupture des filaments et pour faciliter l'intégration dans les polymères), la finition et pour finir, le séchage.

Parmi ses principaux atouts se trouvent : un module d'Young élevé (89 GPa), une résistance à la rupture, à la corrosion et à la température importante, une bonne stabilité, une résistance chimique, une non-toxicité (même si sa composition est proche de celle de l'amiante [20]) et une facilité de mise en forme. Il est de plus peu coûteux, non-inflammable et recyclable. D'après la *Figure I-2*, il se positionne en termes de performance entre le verre et le carbone.

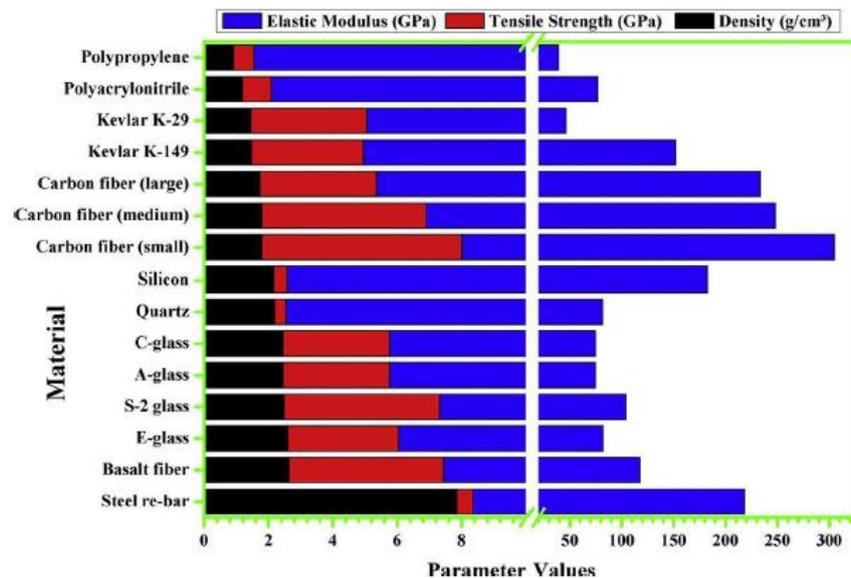


Figure I-2 : Valeurs des modules d'Young, résistances mécaniques et densités de plusieurs matériaux [21]

1.2.2.3. Fibre de basalte versus fibre de verre

Cette partie a pour objectif de comparer de manière plus approfondie les fibres de verre E à usage général et les fibres de basalte.

D'un point de vue composition chimique (Figure I-3), le basalte de formulation $(Na,Ca)(Si,Al)_3O_8$ est caractérisé par une teneur en SiO_2 comprise entre 47 et 52 % en masse et une teneur en alcalins comprise entre 0 et 5 % en masse environ. Contrairement au verre, le basalte est peu riche en chaux CaO (moins de 8%) et contient 2 à 3 % de magnésie.

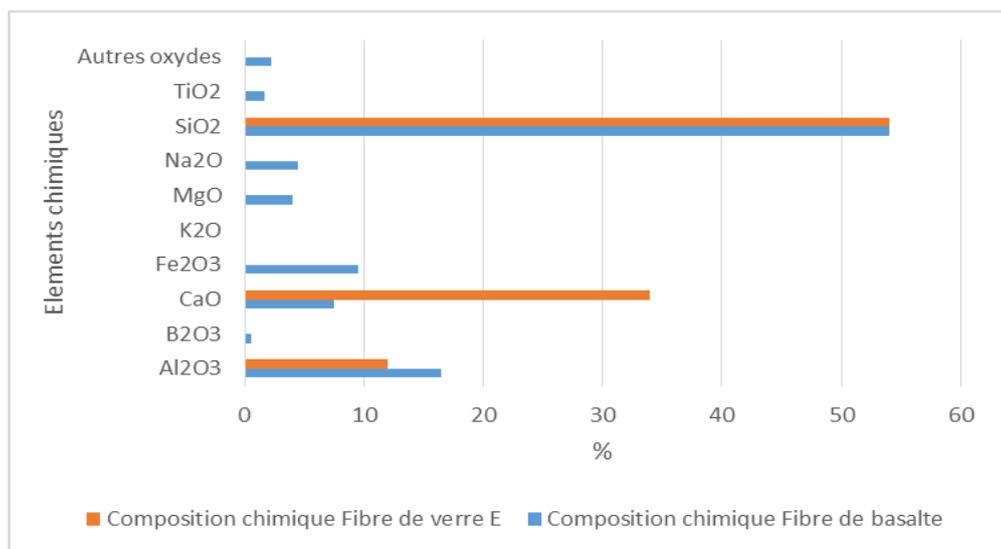


Figure I-3 : Eléments chimiques fibres de verre / fibres de basalte (source CES Granta Design).

En termes de cout, les deux types de silicates verre et basalte sont très similaires avec un prix au kg (matière) d'environ 2,20€/kg pour une masse volumique significative d'environ 2600 kg/m³ avec cependant une fibre de basalte de densité supérieure à celle de la fibre de verre (plus de 120 kg/m³) comme montré sur la Figure I-4.

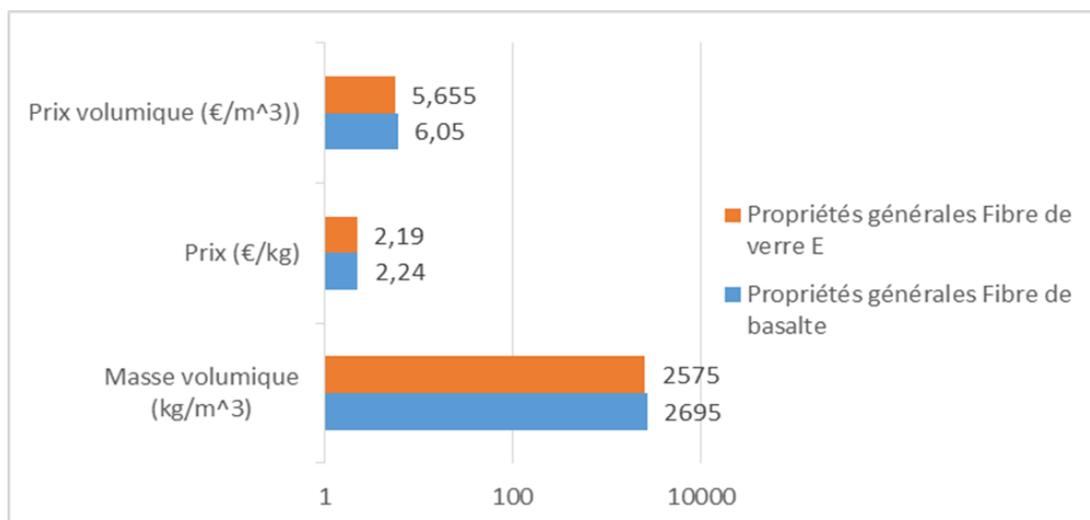


Figure I-4 : Propriétés générales fibres de verre / fibres de basalte (source CES Granta Design).

D'un point de vue propriétés thermiques, les fibres de basalte sont plus résistantes aux températures élevées que les fibres de verre, ce qui suggère de meilleures chances de subsister à un processus de recyclage thermique composite en fin de vie tout en préservant efficacité de renforcement adéquate comme le montre la Figure I-5. De plus les fibres de basalte sont 30 fois moins conductrices que les fibres de verre.

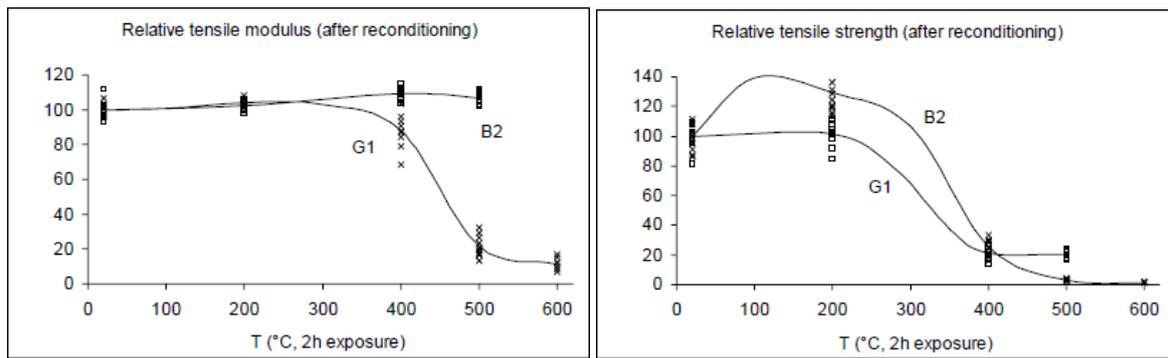


Figure I-5 : Résistance à haute température des fibres de verre (G1) et de basalte (B2) et impact sur leurs propriétés mécaniques en traction [22]

L'ensemble des propriétés mécaniques de rigidité, de résistance et de raideur des deux fibres de verre et basalte est reporté sur la Figure I-6 et la Figure I-7 présentées ci-dessous.

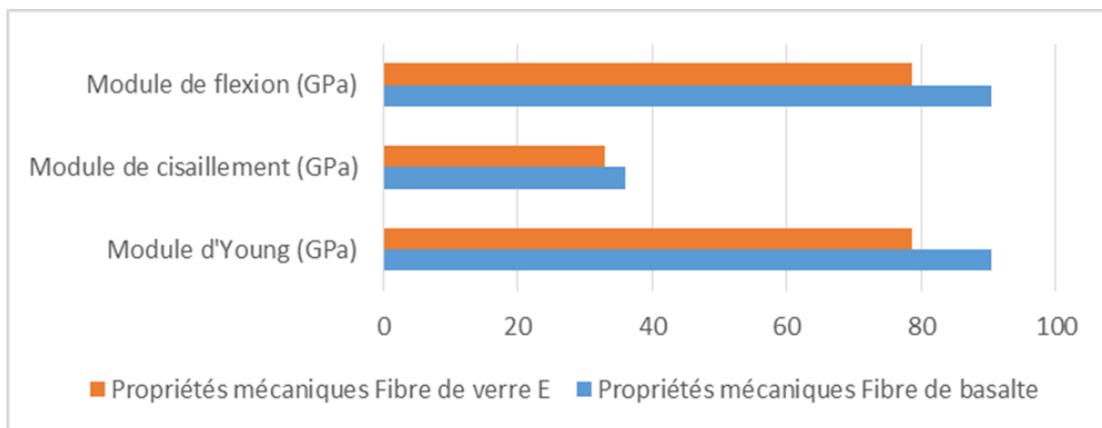


Figure I-6 : Propriétés mécaniques de rigidité – Modules de flexion, de cisaillement et de rigidité traction simple des fibres de verre / fibres de basalte (source CES Granta Design).

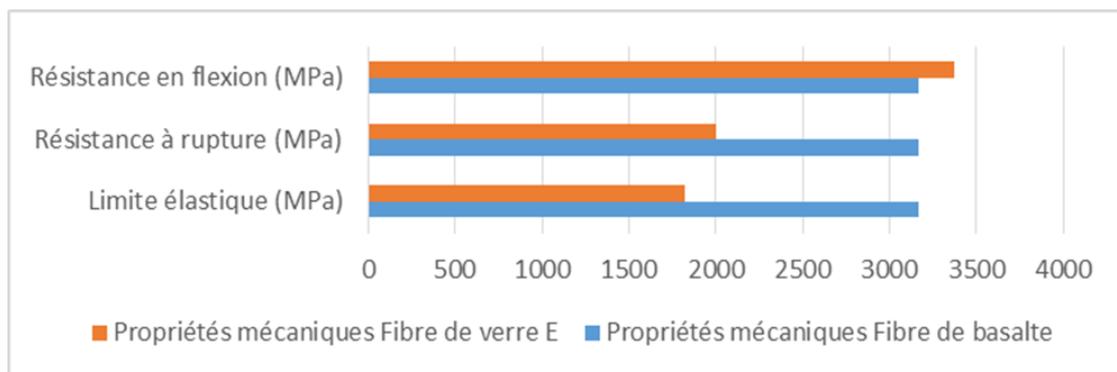


Figure I-7 : Propriétés mécaniques de résistance – Résistance en flexion, à rupture et limite élastique des fibres de verre / fibres de basalte (source CES Granta Design).

L'ensemble des propriétés de modules mécaniques montre que la fibre de basalte a une meilleure rigidité que le verre, notamment en termes de module d'Young (89 GPa) (traction uniaxiale) et flexion (92 GPa) (+20%). Toutefois les propriétés de résistances en flexion de la fibre de basalte sont légèrement plus faibles (3250 MPa) que celles des fibres de verre (3350 MPa). Elle présente toutefois une plus grande résistance à la rupture et une limite élastique de près de 40% supérieure. Cela permet donc d'avoir la possibilité d'un recyclage aisé d'un point de vue physico-chimique par voie fondue ou par vapo-

thermolyse de la matrice polymère et séparation des fibres (sous forme de tissu par exemple) car moins sensible à la fissuration (stress cracking).

L'essentiel des différences entre fibres de verre et de basalte réside dans leur différence en termes de durabilité en particulier en milieu basique comme le montre la *Figure 1-8*. Les fibres de basalte présentent une excellente résistance alcaline, permettant leur usage dans des matrices cimentaires. Par contre, elles sont moins stables que les fibres de verre en présence d'acides forts[23].

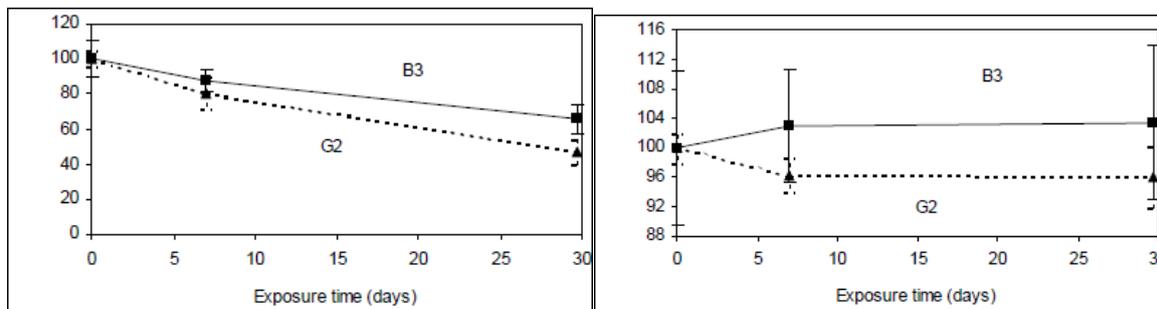


Figure 1-8 : Résistance en milieu alcalin (immersion dans une solution 0,4N KOH de pH 13,2 des fibres de verre (G2) et de basalte (B3) et impact sur leurs propriétés mécaniques en traction - gauche : contrainte en traction en relatif - droite : module de traction en relatif [22]

Des différences de propriétés mécaniques entre des composites renforcés par des fibres de verre et de basalte sont également reportées dans la littérature. Des essais de traction, compression, flexion [24] et crash [25] ont été menés sur des matrices thermodurcissables renforcées par des tissus de fibres de basalte et de verre. Dans le premier article, le travail s'effectue sur la résine époxy. Il en ressort que le module d'Young du composite à base de fibres de basalte est 32% plus élevé que celui avec les fibres de verre E. Le basalte/époxy est également plus résistant en compression et en flexion. En revanche, le verre/époxy est plus résistant en traction. Dans le second article, une résine polyester est associée aux deux types de fibres. Les fibres de basalte se révèlent être plus résistantes à l'écrasement (absorption d'énergie 4 à 5 fois plus élevée). D'autres études comparatives de fibres de verre et de basalte montrent que pour un matériau renforcé dans les mêmes proportions avec chacune des fibres (matrice Epoxy), le composite comportant des fibres de basalte a un module d'Young 35 à 42 % supérieur au composite renforcé par des fibres de verre[26].

1.2.3.L'utilisation des fibres de basalte pour le renforcement des composites thermoplastiques

Dans de récentes études, les fibres de basalte ont été associées à des matrices thermoplastiques, principalement le PP et le PE. Plusieurs scientifiques se sont focalisés sur l'étude des propriétés mécaniques de tels composites. Certains ont déterminé les propriétés en chargements statiques de composites basalte/PP et verre/PP (à fibres courtes) en faisant varier le pourcentage massique de fibres [27]. Ainsi une relation linéaire est relevée entre le taux de fibres et les propriétés mécaniques pour les composites PP/verre [28], [29]. Une légère augmentation du module d'Young est relevée lorsque le taux massique de fibres est inférieur à 10%. S'en suit une augmentation plus importante jusqu'à atteindre un maximum à 30%. Le même comportement est relevé dans le cas du module de flexion ou de torsion. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'augmentation de la teneur en vide lors de l'augmentation du taux de fibres[29].

Une autre étude a également montré que le pourcentage massique de fibres influençait l'intégrité de la structure et les propriétés du matériau [30]. Une augmentation de la proportion de fibres au sein du composite conduit à la diminution de la déformation avant rupture et à l'augmentation de la cristallisation¹¹.

Par la suite, les performances du basalte/PP en friction et en usure ont été étudiées en condition de frottement [31]. Les résultats montrent que le taux d'usure augmente avec la charge et la vitesse de glissement. Le pourcentage massique de fibres au sein du matériau a également une réelle influence. A mesure que le pourcentage massique de fibres de basalte augmente (10%_m à 70%_m), le taux d'usure diminue jusqu'à stabilisation (à partir de 30%_m).

Tout un pan de la recherche se focalise sur la mise en forme de ces matériaux. Des soucis d'imprégnation entre les fibres de basalte et la matrice thermoplastique sont souvent observés. Ceci peut être dû à des défauts sur les fibres. Un traitement de surface est conseillé [32]. Pour améliorer l'interface renfort/matrice, une modification de la matrice peut être envisagée par ajout d'agents de couplage en particulier dans le cas de matrice PP [32], [33].

Pour finir, les composites dits hybrides font leur apparition depuis quelques années. Ce sont des matériaux qui détiennent au moins deux types de fibres utilisées simultanément en tant que renfort (naturel / naturel, synthétique / synthétique ou naturel / synthétique)[34]. Les performances du matériau en sont améliorées. L'association carbone-basalte est une des plus étudiées actuellement [35], [36]. C'est également l'occasion de pouvoir utiliser des fibres de basalte de plus faible qualité.

1.3. Mise en œuvre des composites thermoplastiques à fibres longues

Les composites thermoplastiques à fibres longues sont des composites dont les renforts se présentent sous forme tissée ou non. Ces formes leur confèrent de meilleures performances mécaniques que les renforts courts. Néanmoins, leur processus d'élaboration est complexe et difficile à maîtriser ce qui constitue un frein à leur développement industriel.

Différentes approches sont possibles pour la mise en œuvre de composites thermoplastiques fibres longues. Il s'agit de l'utilisation de rovings pré-imprégnés, de fibres comélées ou de superposition de films de polymères et de tissus/non tissés (« film stacking »).

1.3.1. Utilisation de rovings pré-imprégnés

Le renfort se présente sous forme d'une mèche continue et l'imprégnation consiste, soit en un gainage de cette mèche avec une résine thermoplastique fondue, soit en une dépose d'une résine en poudre sur les filaments de cette mèche. Cette technologie a été développée dans les années 80 par Elf Atochem.

¹¹ Phénomène qui se produit lorsqu'un polymère est chauffé puis lentement refroidi (recuit). Les chaînes macromoléculaires (constituées d'atomes) tendent à se réorganiser (se déplient puis s'empilent formant des lamelles). Un matériau constitué de zones cristallines (organisées) et amorphes (non organisées) est obtenu. Le taux de cristallinité correspond alors à la proportion de zones cristallines. La cristallisation rend les matériaux résistants mais aussi fragiles. Les zones amorphes quant à elle donnent au matériau une bonne ténacité (capacité à se déformer sans se casser).

Dans le premier cas, le gainage est effectué sur une extrudeuse à tête d'équerre et permet d'obtenir un jonc de résine thermoplastique renforcé (Cf. Figure I-9). Le second cas, qui permet une meilleure imprégnation du renfort, utilise un mode de dépose de la résine en poudre par voie électrostatique. L'ensemble passe ensuite dans une étuve afin de permettre l'imprégnation du renfort ce qui conduit à l'obtention d'un jonc. Il est également possible de faire passer la mèche poudrée dans une extrudeuse à tête d'équerre.

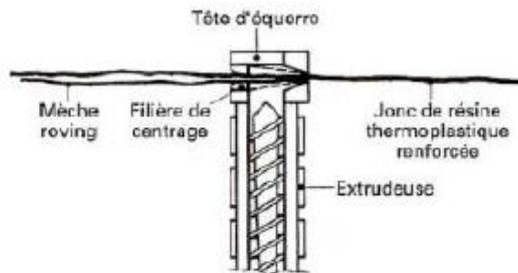


Figure I-9 : Imprégnation d'un ou plusieurs jons FIT de verre réalisé sur extrudeuse à tête d'équerre [37].

Quel que soit le procédé utilisé, le jonc FIT (fibre imprégnée thermoplastique) peut passer dans une filière plate et être ensuite bobiné sur un support. Ces derniers, sont également utilisés en enroulement ou en pultrusion. De plus, la souplesse de ces FIT permet leur utilisation en tissage. Ces tissus peuvent ensuite être consolidés en thermocompression lorsqu'ils sont disposés en couches superposées.

I.3.2. Utilisation de fibres coméelées

Le comélage [38], [39], est un procédé développé par Saint Gobain Vetrotex et breveté sous l'appellation Twintex®. Les filaments de thermoplastique (20-25 μm de diamètre) et de renforts de verre (17 μm de diamètre) sont co-fibrés et co-mélangés directement sans reprise de filaments préparés à l'avance comme schématisé en Figure I-10. La fraction massique de renfort est proche de 60%.

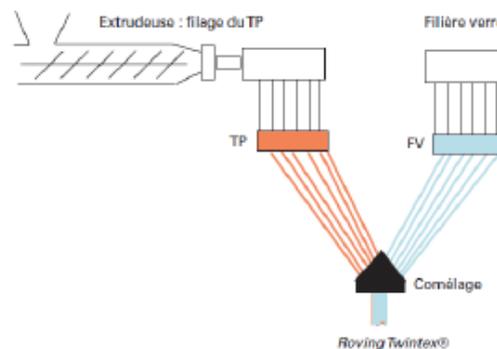


Figure I-10 : Procédé de comélage direct [40]

De nombreux travaux ont été publiés sur l'utilisation de ces renforts pour la production de pièces de structures. Les études portent, entre autres, sur les conditions de consolidation des pièces [41], [42], sur les performances mécaniques [43][44], de tenue au feu [45] et les propriétés microstructurales [46]. Elles ont été menées essentiellement sur les comélés PP/verre dans le secteur industriel. Des développements sur des comélés PET/verre ont également été faits par Saint Gobain Vetrotex, pour des applications

nécessitant une meilleure résistance thermique et des contraintes plus élevées. Cependant, peu de travaux scientifiques ont été publiés sur ces comésés [47].

Plusieurs études [48], [49] ont été également conduites pour développer un équipement de comésage indirect de filaments de polymère (PP, PET ou PA6 comésés avec des fibres de verre). En fonction des paramètres de comésage, la microstructure et les performances mécaniques des mèches obtenues ont été caractérisés. Il s'est avéré que la pression d'air dans l'aiguille de comésage avait un effet différent sur le module en traction des mèches selon le type de filament de polymère.

I.3.3. Procédé de « film stacking »

Ce procédé correspond au moulage à chaud d'une superposition alternée de films de polymère et de tissus. Ceci peut être mis en œuvre de deux manières, comme illustré par la Figure I-11. Un premier procédé continu associe l'extrusion de film à plat et leur calandrage avec un tissu (Cf. Figure I-11-a). Un autre procédé discontinu consiste à élaborer des films de polymères dans une première étape par extrusion puis de les superposer avec les tissus avant la thermocompression de l'ensemble (Figure I-11-b).

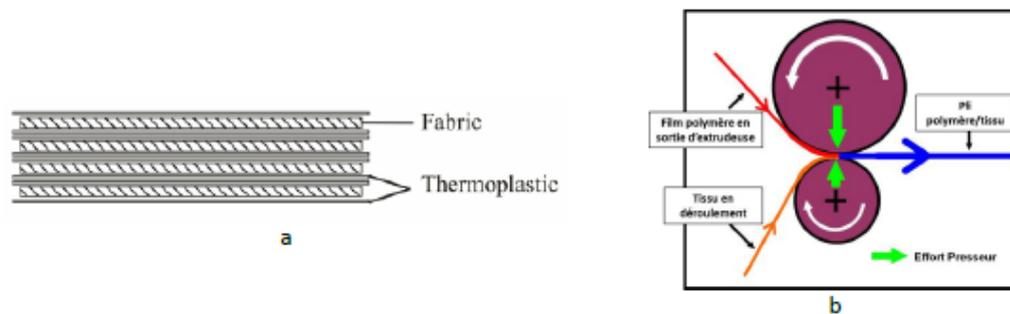


Figure I-11 : Différents procédés de « film stacking » (a) procédé discontinu (b) procédé continu

Une comparaison de ces deux procédés a été réalisée [50] dans le cas du polycaprolactone et de mat¹² de verre. Dans le procédé continu, une augmentation de la vitesse et de la température des rouleaux de calandrage favorise l'imprégnation du mat et donc améliore les performances mécaniques. Toutefois ses performances sont apparues comme meilleures (+40-50%) dans le cas du procédé discontinu.

Les conditions de consolidation de composites PP/mat de verre et PET/mat de verre ont également été étudiées [51]. Dans le cas du composite PET, un protocole a été mis au point au cours des premiers essais de cette étude : positionnement du stratifié (4 plis de PET 440 μ m + 4 plis de mat 600 g/m²) sur les plateaux de la presse de thermocompression à 275°C pendant 44 min puis mise sous pression (1 ; 34MPa) pendant 15 min puis refroidissement toujours sous pression pendant 30 min à 65°C. Le composite ainsi élaboré d'un taux de verre de 48% en masse présente un module en flexion de 12-15 GPa et une contrainte à rupture d'environ 300 MPa. Dans une autre étude [52], une optimisation de la fenêtre de processabilité de composites stratifiés verre à base de différentes matrices polymères (PP, PA12, PBT, PET, PPS et PEEK) est proposée. Cette fenêtre est comprise entre la température de fusion et le début de la recristallisation des polymères, soit entre 220 et 260°C pour le PET et entre 185 et 220°C pour le PBT. Enfin, la même équipe dans une autre étude [53] a montré que le taux de renfort maximum atteint pour des stratifiés

¹² Les fibres sont disposées aléatoirement sans orientation préférentielle et sont liées entre elles par un liant chimique

obtenus par film stacking est de 45% en masse dans le cas d'un tissu de type sergé et que le potentiel de renforcement le plus important est obtenu avec des tissus multiaxiaux.

Différents travaux de recherche ont été menés et se poursuivent pour prédire le comportement des matériaux composites élaborés. Leur aboutissement permettrait d'éviter ces étapes expérimentales en optant pour une approximation analytique ou numérique des propriétés mécaniques du composite.

I.3.4. Procédé d'infusion

Une autre voie à étudier est l'élaboration de composites par infusion. C'est un procédé d'imprégnation de tissus de fibres via une résine de polymère injectée sous vide comme présenté en *Figure I-12*. Généralement cette méthode est utilisée sur des résines thermodurcissables souvent époxy ou polyester insaturé et pour mouler des grandes pièces notamment dans le domaine marin et éolien. Ce procédé permet un taux de fibres élevé du fait de la proportion résine/fibre calculée précisément. Il assure une bonne reproductibilité des pièces moulées et peu de porosité ce qui leur confère donc de bonnes propriétés mécaniques.

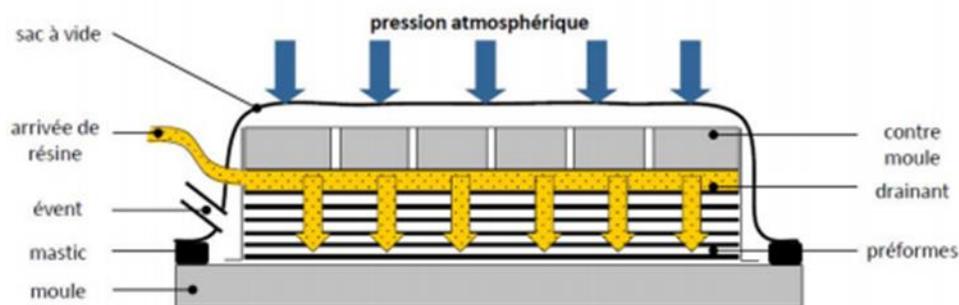


Figure I-12 : Principe du procédé d'infusion sous-vide[54].

Dans une publication [55], les propriétés mécaniques et qualités d'imprégnation par infusion d'une résine époxy sur des fibres unidirectionnelles de basalte sont étudiées. Cela atteste des bonnes propriétés des composites élaborés et permet de transposer ces résultats sur la résine thermoplastique choisie. Une étude [56] comparative entre des composites élaborés par infusion de la résine Elium 150 sur des tissus de fibres de verre ou de lin d'architecture toile démontre des performances mécaniques notamment avec les fibres de verres. En effet, un module de l'ordre de 23 -24 GPa et une contrainte à rupture de 300 MPa sont obtenus. Ces derniers sont bien plus faibles avec les fibres de lin \approx 8-9 GPa en module et \approx 80 MPa en contrainte. Aussi il est démontré dans une thèse [56] que l'ensimage sur les fibres de verre joue un rôle important pour l'adhésion fibres/résine thermoplastique et donc sur les propriétés mécaniques.

I. 4. Comportement en vieillissement des matériaux composites

Les matériaux composites peuvent subir plusieurs types de vieillissement selon leur utilisation. Ces vieillissements peuvent être naturels, artificiels et/ou accélérés. Au vu de l'application automobile visée dans cette thèse, cette étude est consacrée au vieillissement naturel par simple exposition aux conditions climatiques et à deux types de vieillissement artificiels ou accélérés : UV et Hygrothermique.

I.4.1. Résistance au vieillissement hygrothermique

Ce type de vieillissement dont la température et l'humidité sont fixées est souvent étudiés dans le cas de composites à fibres naturelles comme dans les travaux d'une thèse à matrice époxy [53]. Ces composites, après vieillissement présentent un module d'Young qui diminue et une contrainte à rupture en traction qui augmente. Comme décrit dans plusieurs publications [54]-[56], cela s'explique par le fait que l'eau joue un rôle de plastifiant sur la matrice entraînant un phénomène de friction et donc une amélioration de l'interface matrice/fibres. Une réorientation des fibres a également été observée. Par ailleurs, suite à l'exploitation des prises de masse et calcul des coefficients de diffusion, la diffusion de l'eau au sein des composites suit dans chaque cas la loi de Fick.

Il existe différents modèles et lois qui décrivent le comportement et phénomènes qui entrent en jeu au sein des composites face à ce type de conditions hygrothermiques (variation de la température et de l'humidité relative). En effet, les matériaux absorbent plus ou moins d'eau selon leur degré d'hydrophilie, ce qui conditionne leurs performances et durée de vie. C'est pourquoi il est important d'identifier tous les paramètres (suivis de masse, cinétique de diffusion de l'eau ...) pour prédire la résistance à ce vieillissement. Par ailleurs, ces vieillissements peuvent engendrer divers phénomènes de vieillissement réversibles dits physiques liés aux mouvements moléculaires de la matrice et irréversibles dits chimiques liés à des modifications de liaisons ou absorption/désorption de molécules d'eau en particulier [57].

1.4.1.1. Mécanismes de diffusion au sein des matériaux composites

La diffusion de l'eau peut se produire à différents niveaux dans le cas d'un matériau composite : i) le long de l'interface fibres/matrice par effet capillaire, ii) au sein du matériau dans la structure de la matrice, iii) ou encore au niveau de défauts présents dans le composite (porosité, fissures). Différentes méthodes de diffusion sont décrites dans la littérature en particulier la diffusion dit fickienne (qui suit la loi de Fick) et la diffusion dit non-fickienne (qui n'obéit pas à la loi de Fick). Sur la *Figure I-13*, sont représentés les différents modes de diffusion de l'eau dans un composite.

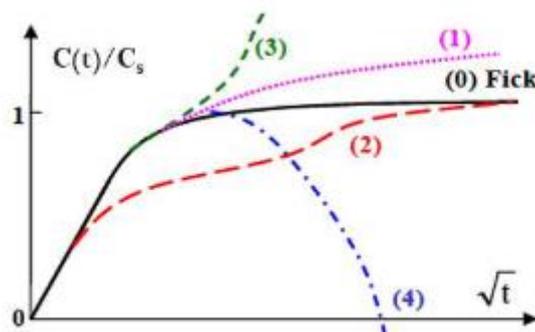


Figure I-13 : Représentation des différents modes d'absorption d'eau dans un matériau composite [58]

La courbe (0) représente un comportement fickien classique avec une saturation en eau aux temps longs qui se traduit par la mise en évidence d'un plateau. La courbe (1) représente un comportement pseudo-fickien sans atteinte d'un plateau de saturation même aux temps longs, témoignant d'une absorption continue mais lente. La courbe (2) présente un comportement non-fickien avec une sorption en 2 étapes pouvant être liés à l'existence d'hétérogénéité d'hydrophilie ou de mécanismes d'absorption différenciés au sein du composite. La courbe (3) montre une prise en eau rapide qui est associée à des endommagements mécaniques majeurs (fissures, décohésions interfaciales...) accélérant l'absorption de molécules d'eau. La courbe (4) peut témoigner de l'exudation d'oligomères très rapide conduisant à une apparente chute de prise de masse.

Le modèle le plus représentatif dans la plupart des cas de vieillissement hygrothermique des composites est le modèle de Fick [59]. La diffusion de l'eau est dans ce cas à une dimension, elle est régie selon le gradient de concentration et dépend seulement de la température et des contraintes du matériau [60]. Un coefficient de diffusion (D) de l'eau peut alors être calculé selon l'équation $\frac{\partial C}{\partial t} = -Dx \text{ grad}(C)$

$$I-1 \frac{\partial C}{\partial t} = -Dx \text{ grad}(C) \quad I-1[61] :$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -Dx \text{ grad}(C) \quad I-1$$

Où $\frac{\partial C}{\partial t}$ est la vitesse de diffusion de l'eau, D le coefficient de diffusion de l'eau au sein du composite et C la concentration d'eau et t le temps.

Ainsi par calcul selon la deuxième loi de Fick, dans le cas d'un matériau infiniment grand d'épaisseur e très petite devant la longueur et la largeur dont le gradient de concentration est suivant une seule direction l'équation $\frac{\partial C}{\partial t} = -Dx \text{ grad}(C)$ I-1 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad I-2$$

Cette équation peut être intégrée. Et donc pour un composite, la quantité d'eau absorbée est proportionnelle à la racine carrée du temps et peut être calculée selon l'équation $\frac{mt}{m_\infty} = 1 -$

$$\frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2}\right)} \quad I-3 .$$

$$\frac{mt}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2}\right)} \quad I-3$$

Où m_∞ est la masse maximale d'eau absorbée, mt la masse d'eau absorbée à l'instant t et e l'épaisseur de l'échantillon.

Par ailleurs, le coefficient de diffusion de l'eau au sein de la matrice polymère, est fonction du pourcentage volumique de fibres.

Un autre modèle aussi souvent représentatif de la diffusion de l'eau est le modèle de Langmuir[59]. Ce modèle expliqué dans plusieurs travaux par [59], [62] s'explique par l'existence conjointe de molécules d'eau « libres » comme pour le modèle de Fick et mais aussi de molécules d'eau « liées ». Dans ce cas, les molécules d'eau sont en interaction avec la matrice polymère via des liaisons faibles. On appelle α la probabilité de molécules d'eau « liées » et β la probabilité de molécules d'eau « libres ». Dans ce cas,

$$\text{l'équation } \frac{mt}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left(\frac{-\pi^2 Dt(2n+1)^2}{e^2}\right)} \quad I-3 \text{ devient :}$$

$$\frac{mt}{m_\infty} = \left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right) e^{-\alpha t} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{(-2n+1)^2 kt}\right) + \left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right) (e^{-\beta t} - e^{-\alpha t}) + (1 - e^{-\beta t}) \quad I-4$$

Où β et α sont les probabilités des molécules d'eau liées ou libres, n la concentration de molécules d'eau libre et N la concentration de molécules d'eau liée k le coefficient directeur de la droite $mt=f(Nt/e)$.

1.4.1.2. Propriétés des composites au cours d'un vieillissement hygrothermique

D'une manière générale, nombreuses sont les études qui ont montré l'importance de l'interface fibres/matrice dans la résistance au vieillissement hygrothermique du matériau composite [63]

engendrant une perte de masse plus ou moins importante associée à une décohésion des fibres à la matrice. Cela cause alors un phénomène d'hydrolyse par coupure des chaînes de polymère entraînant la création de micro-vides ; c'est le lessivage [64].

Dans le cas des composites stratifiés, un délaminage entre les plis de tissus orientés peut se produire rendant la matrice plus ductile et entraînant des fissurations au sein du matériau [63]. De même, en traction quasi-statique les performances mécaniques ont tendance à diminuer avec l'augmentation de la température d'essai. La dégradation des fibres est négligeable au sein du matériau, car en vieillissement humide, les fibres de verre n'absorbent pas d'eau. Seule existe une sensibilité au niveau de l'interface fibres/matrice. Si l'adhésion fibre/matrice est faible, une décohésion par rupture des liaisons chimiques dans l'interphase se produit augmentant la vitesse de propagation de l'eau à travers les vides créés et causant donc la dégradation de la matrice [64].

Peu d'études portent sur le vieillissement hygrothermique des composites à matrice Elium®.

Quelques auteurs se sont intéressés à l'étude de vieillissement par immersion dans l'eau (vieillissement hydrolytique ou hydrothermique) de composites à matrice Elium® en comparant à des résines thermodurcissables. Chilali et al. [65] compare la résistance au vieillissement par immersion dans l'eau de composites Elium®/lin et époxy/lin mettant en évidence des comportements similaires. D'autres auteurs [66] se sont intéressés à la teneur en eau d'un composite Elium®/verre et Elium®/carbone par immersion à différentes températures (4, 25, 40 et 60°C) montrant une teneur maximale en eau de 0,5% au bout de 18 mois d'immersion quel que soit le composite. Bel Haj Frej [67] a, quant à lui, mis en évidence différents mécanismes de vieillissement hydrothermique dans le cas de composites Elium®/carbone à destination du secteur nautique. Il a été démontré que [68] pour de mêmes conditions de vieillissement, (à 100°C), la résine seule ne subit pas de perte de masse contrairement au matériau composite. Donc l'interface entre les fibres et la matrice joue un rôle majeur. L'apparition de dégradations de type décohésion fibre-matrice peut permettre des infiltrations d'eau par des chemins privilégiés et éventuellement le lessivage du matériau (perte de matière).

En ce qui concerne le vieillissement hygrothermique, on peut citer les thèses de H. Bel Haj Frej et de L. Freund [67][69], qui ont comparé l'effet d'un vieillissement hygrothermique (avec des cycles entre 10 et 80% d'humidité relative) sur des composites Elium®/verre, Elium®/lin aux composites à résine vinylester. Dans le cas des composites à matrice Elium®, notamment pour les composites renforcés en verre, les propriétés en traction ne sont pas impactées. En augmentant le degré d'humidité, le module d'Young diminue et la contrainte à rupture augmente. Cela est dû à l'effet de plastification par l'eau. Dans le cas des composites Elium®/lin, un mécanisme additionnel lié à l'endommagement de la paroi végétale primaire des fibres particulièrement sensibles à l'humidité a été mise en évidence. Dans de nombreux cas, il est observé une baisse des propriétés mécaniques au cours du vieillissement (module et contrainte à rupture) mais sont retrouvées après un séchage. Donc le matériau n'est pas endommagé irréversiblement.

Aussi, il a été vérifié par A. Naceri [70] que peu importe le taux d'humidité relative au bout de 6 mois, le matériau arrive à saturation, mais la quantité d'eau augmente avec l'humidité relative. De plus une baisse plus importante des contraintes à rupture et module à plus forte humidité relative dans des composites fibre de verre/epoxy est observée.

A noter que quelques travaux portent sur le vieillissement de la résine Elium® seule, en particulier les travaux de Davies et al. [71] Les résultats ont montré que la résine Elium® 190 étaient stables dans l'eau de mer à 25, 40 et 60°C avec une reprise en eau maximale de 2% après 18 mois, même à haute

température. Les courbes ont montré que la diffusion s'effectue suivant la loi de Fick tout le long de l'immersion. Des essais mécaniques ont montré une chute d'environ 20% de la résistance en traction pendant le vieillissement. Toutefois cette dégradation est apparue comme réversible après séchage, comme le montre la Figure I-14.

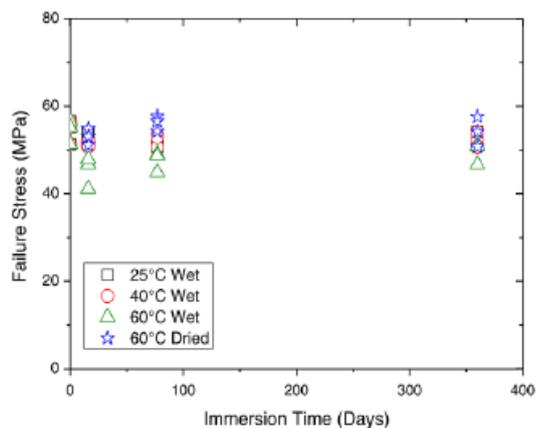


Figure I-14 : Evolution de la contrainte à rupture en traction après vieillissement dans l'eau de mer à 3 températures de la résine Elium® 190 [62]

I.4.2. Résistance au vieillissement UV

La dégradation des composites engendré par les UV est dans de nombreux cas liée à de la photo-oxydation de la matrice.

Le photo-vieillissement se traduirait par des phénomènes d'érosion observés en surface par des mesures de masse ou rugosités [72]. Les rayons UV peuvent causer une scission des chaînes macromoléculaires, créant des fragments de chaîne qui peuvent se lier et faire apparaître en surface des microfissures en surface et érosion (perte de matière).

A notre connaissance, aucune étude n'a été publiée sur la photo-oxydation des matériaux à base de résine Elium® et à base de fibres de basalte et de résine Elium®.

On peut juste noter une étude récente menée par Chebil et al. [54] sur le vieillissement thermo-oxydatif de la résine Elium® à des températures allant de 230 à 310°C sous azote ou oxygène. Les auteurs ont mis en évidence un processus de « unzipping » des extrémités de chaînes sous azote, alors qu'un processus de scissions de chaînes aléatoires est prédominant en présence d'oxygène. Un modèle cinétique a de plus été proposé.

I.4.3. Résistance au vieillissement naturel

Le vieillissement en conditions naturelles, c'est-à-dire soumis aux conditions climatiques extérieures reste la meilleure méthode pour dégager des tendances de résistance à la durée de vie d'un matériau. En effet, les essais de vieillissement artificiel ne peuvent souvent pas combiner divers paramètres. Cependant les essais de vieillissement naturel sont souvent très longs et peu abordés dans les études et se focalise principalement sur l'évolution des propriétés de surface et de l'aspects visuel comme la couleur des matériaux [73].

La littérature est très pauvre concernant le vieillissement naturel des composites à fibres de basalte et encore moins des composites à matrice Elium®, en dehors des vieillissements en eau de mer.

I. 5. Les différentes voies de Recyclage

Différentes voies de recyclage existent. Le schéma en *Figure I-15* montre qu'il existe trois branches principales de voies de valorisation : le recyclage chimique, thermique et mécanique.

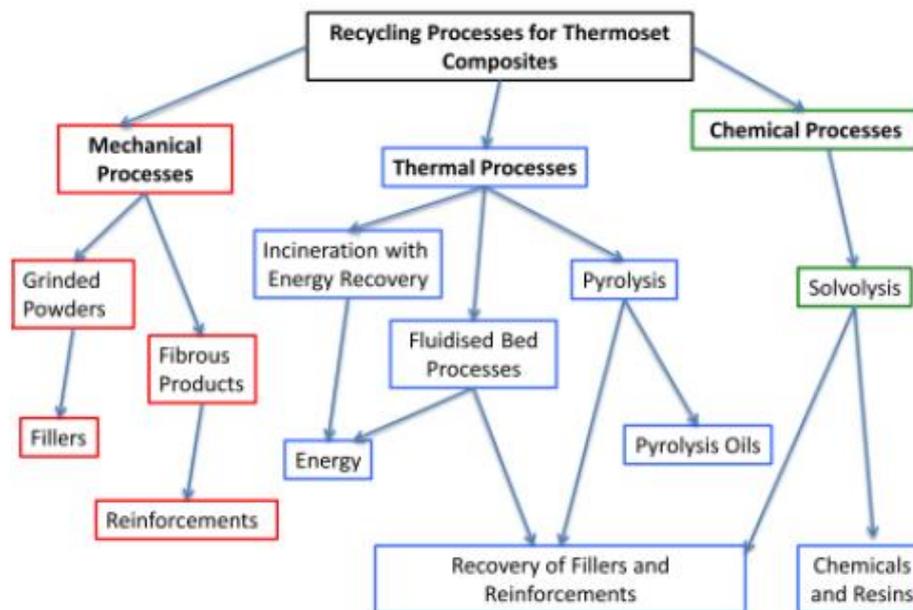


Figure I-15: Différentes voies de recyclage [74]

Les procédés thermiques permettent une valorisation matière et énergétique dans le cas de la co-incinération, de la gazéification et parfois de la pyrolyse. L'incinération et la pyrolyse permettent une valorisation énergétique seule [75]. Les procédés mécaniques et chimiques, voies étudiées pour cette thèse, permettent quant à eux une valorisation matière.

Les procédés tels que la pyrolyse, la pyrolyse en lit fluidisé et la pyrolyse assistée par micro-ondes permettent de récupérer des fibres, éventuellement des charges et des inserts, mais pas toujours de récupérer des produits de valeur à partir de la résine (c'est-à-dire des monomères qui pourraient être réutilisés pour produire des résines). La résine est volatilisée en molécules de faible poids et produit principalement des gaz tels que du dioxyde de carbone, de l'hydrogène et du méthane par exemple, et une fraction de pétrole, mais aussi du charbon sur les fibres [76].

L'incinération a été classée comme une forme de recyclage dans le cas du respect des seuils critiques de certaines substances polluantes telles que les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO_2), les métaux lourds et les dioxines. Elle consiste en un traitement thermique reposant sur un procédé de combustion. Il s'agit de mélanger des matières combustibles avec les déchets et de chauffer le milieu. La présence de combustible permet de déclencher une réaction très exothermique [76].

Le recyclage mécanique consiste à broyer les matériaux après une première étape de découpe/déchetage en petits morceaux, étape commune à toutes les techniques de recyclage. Généralement, des broyats de différentes tailles peuvent être récupérés et séparés par tamisage en poudres composées de résine, de charges (dans le cas des composites SMC sheet molding compound) et de fibres de différentes longueurs qui sont encore noyées dans la résine. Le broyage mécanique a été davantage appliqué aux composites renforcés de fibres de verre, en particulier les SMC et les BMC (Bulk moulding compound), mais des travaux sur les composites renforcés en fibres de carbone (CFRP) existent également [76].

Le recyclage mécanique ne permet donc pas de séparer complètement la fibre de la résine. Le recyclage est envisagé plutôt sous l'angle de la réutilisation. En effet, les poudres obtenues, de granulométrie de 10 à 350 μm , sont ensuite incorporées dans des résines thermodurcissables ou thermoplastiques [10].

Le recyclage chimique qui est souvent associé à la solvolysse consiste en un traitement chimique utilisant un solvant pour dissoudre la résine. Cette technique a été envisagée pour la première fois il y a environ 30 ans et appliquée aux polyesters insaturés. Il s'agissait d'une hydrolyse entre 220 et 275°C, avec ou sans ajout de solvant ou de catalyseur. Depuis lors, de nombreuses conditions et solvants différents ont été testés afin de recycler les thermoplastiques, les thermodurcissables et leurs composites renforcés de fibres. La solvolysse offre un grand nombre de possibilités grâce à une large gamme de solvants, de température, de pression et de catalyseurs. Son avantage, par rapport à la pyrolyse, est que des températures plus basses sont généralement nécessaires pour dégrader les polymères, en particulier les polyesters insaturés et les époxy [76].

Le *Tableau I-7* présente l'ensemble des cas d'étude de solvolysse de composites. Il s'agit souvent de solvolysse supercritique et la plupart des études ont seulement été menées à l'échelle du laboratoire.

Tableau I-7 : Industriels et auteurs d'études concernant la solvolysse de composites [76]

	Process	Fibre type
Adherent Technologies 2006 [58]	Solvolysis	Carbon fibres
Pinero-Hernanz et al. [62]	Supercritical water	Toray T600
Pinero-Hernanz [63]	Sub- and supercritical alcohols and acetone	Grafil 34-700
Yuyan et al. [65]	Subcritical water (<300 °C)	Carbon fibres
Bai et al. [67]	Supercritical water + O ₂	Toray T300
Okajima et al. [68]	Liquid subcritical water	Carbon fibres
Okajima et al. [73]	Supercritical methanol	Carbon fibres
Sakuma et al. [70]	Subcritical benzyl alcohol + K ₃ PO ₄	Toray T300B
Liu et al. [74]	Subcritical water	20 mm r
Knight et al. [75]	Supercritical water + KOH	IM7
Elghazzaoui [72]	Subcritical water (350 °C)	Toray T300
Li et al. [78]	Pre-treatment in acetic acid + acetone/H ₂ O ₂	Toray T700

Différentes sociétés mettent en œuvre ces procédés à l'échelle industrielle comme présenté sur le *Tableau I-8*.

Tableau I-8 : Entreprises ayant atteints l'échelle industrielle pour les travaux de solvolyse [76].

Company	Country	Technology	Comments/product range
Adherent Technologies [58]	USA	3-step process combining pyrolysis and solvolysis	Only propose to sell or license the technology, providing support on building and operating a facility A rough evaluation gives a cost of about \$4 Million for a 2 tonne/day stand-alone facility
Panasonic Electric Works Co. [66]	Japan	Hydrolysis	Monomers of the resin (mainly glycols) and a styrene-fumaric acid copolymer (SFC) which could be used as a low profile additive. The solid fractions (fibres and fillers) are suggested to be used as filler in new materials
SACMO [72]	France	Solvolysis	The company does not exploit the technology but designed and manufactured a reactor prototype
Siemens AG [80]	Germany	Solvolysis	The technology has been registered for a patent
Innoveox [82]	France	Hydrothermal Oxidation	Only propose to sell their technology with their support

I.5.1. Recyclage mécanique

Le recyclage mécanique est une technique de valorisation de la matière qui comporte plusieurs phases successives mais qui ne sont pas toujours réalisées. La première phase, dite de comminution, consiste en la réduction de la matière en particules de quelques millimètres, à l'aide d'un broyeur, afin de pouvoir les réutiliser. Ces particules sont réduites en taille jusqu'à ce qu'elles puissent passer à travers un tamis

suivant un calibrage prédéfini. Vient ensuite la classification, qui consiste à trier et regrouper les particules de taille similaire. La deuxième phase consiste à augmenter la fraction renforçante dans les broyats obtenus, étape qui peut inclure une solvololyse. La troisième phase vise à améliorer les interactions entre le broyat et la matrice d'incorporation par différents traitements.

Appliqué aux composites, le recyclage mécanique consiste principalement à effectuer un déchetage/broyage/micronisation (étapes regroupées sous l'appellation « comminution ») afin d'extraire une ou plusieurs fractions granulométriques de broyats et d'en récupérer les fibres présentes pour les incorporer dans une nouvelle matrice.

1.5.1.1. Première phase : la comminution

Différents stades de broyage peuvent être définis lors du recyclage mécanique [77]. Une première phase de découpe (déchiquetage) du composite est nécessaire avant son introduction dans le broyeur. Elle vise à réduire la taille du composite (initialement, de l'ordre de 50 mm environ). Vient ensuite la phase de broyage qui réduit la taille du produit au micromètre (50µm).

Le broyeur est constitué d'un dispositif de découpe (marteau, couteau...) qui permet de découper les particules afin de réduire la taille des matériaux incorporés. Une grille de tamis est également présente à l'intérieur, donnant ainsi la taille minimale des particules qu'il faut obtenir pour qu'elles passent au travers.

Dans le cas des composites, un rendement peut être déterminé à partir de la fraction passante obtenue en sortie du broyeur par rapport à la fraction introduite. En effet, une fraction de ce broyat passe à travers la grille (la fraction passante) et une autre (la fraction non passante ou refus), .

Par ailleurs, deux types de broyats sont obtenus en sortie du broyeur en raison de leur hétérogénéité. Une fraction de ce broyat contient des particules composées principalement de matrice et une autre fraction, plus grossière, contient des fibres sur lesquelles il reste plus ou moins de résidus de matrice.

1.5.1.1.1 Les différents types de broyeur

Il existe plusieurs types de broyeurs pour réduire la taille des matériaux, adaptés à chacun d'entre eux. Les méthodes utilisées pour la réduction de la taille varient.

Concernant les polymères et les matériaux composites, diverses études sur leur recyclage mécanique ont été menées. Les machines employées utilisent soit la découpe (cisaillement, broyeur à couteaux), soit l'impact (désintégrateur, broyeur à marteau) comme méthode de réduction de la taille du matériau.

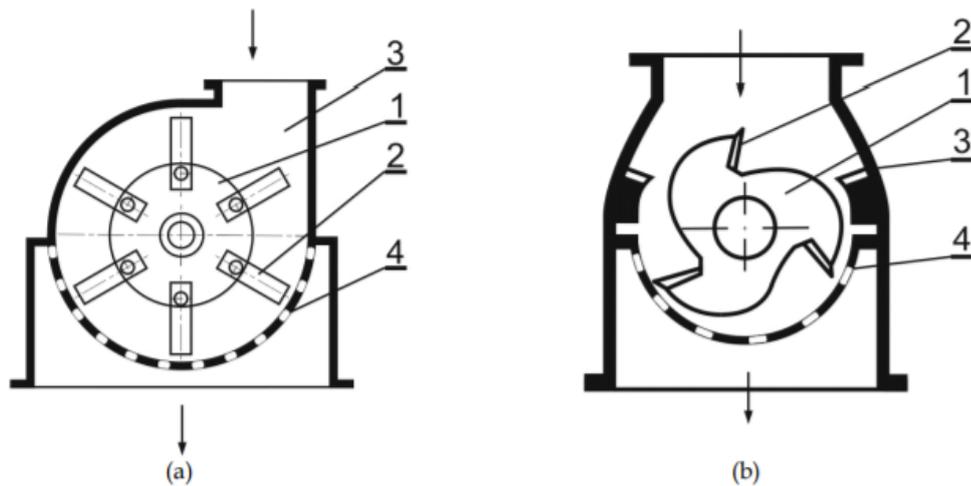


Figure I-16 : a) Broyeur à marteau : 1-rotor, 2-marteau, 3- trémie, 4- grille et b) Broyeur à couteau : 1- rotor, 2- lames mobiles, 3- lames fixes, 4- grille [78]

Concernant la méthode de l'impact, utilisée dans les broyeurs à marteaux en Figure I-16-a) ou dans les désintégrateurs, le matériau est percuté grâce à des petits marteaux dans une enceinte, réduisant ainsi sa taille.

Le principe d'un broyeur à couteaux en Figure I-16-b) repose sur la découpe du matériau. Il possède deux types de couteaux : des couteaux stationnaires (statiques), implantés dans l'enceinte de broyage, et des couteaux rotatoires. Ces derniers sont positionnés sur un rotor qui les fait tourner à haute vitesse dans l'enceinte. Une fois dans l'enceinte, la taille des matériaux introduits est réduite lors de leur passage entre les deux types de couteaux (l'espace étant de quelques millimètres). Les particules sont alors réduites jusqu'à pouvoir traverser la grille avec une taille de trous déterminés (passant).

Le type de broyeur utilisé influe sur la distribution des particules obtenues en sortie, étant donné leurs fonctionnements différents. En effet, une étude [79] réalisée sur un PEEK renforcé fibres de carbone démontre qu'en utilisant un broyeur à couteau, la distribution de la taille des fibres obtenue en sortie est plus homogène et les fibres en sorties plus longues. Cependant, les lames des couteaux s'usent plus rapidement étant donné que les fibres sont coupées sans direction préférentielle. D'autre part, l'utilisation du broyeur à marteau induit que le composite introduit est d'abord coupé dans la direction parallèle aux fibres, conduisant ainsi à une usure plus faible, augmentant ainsi le rendement de fibres plus courtes. Par ailleurs, cette même étude indique qu'aucune différence concernant le taux de résine résiduelle n'a été démontrée.

Une autre étude [80] a montré que l'épaisseur des pièces en composite conditionne le pourcentage de particules, grossières ou non, dans le broyat. Toutefois, dans le cadre de ces expériences, ce serait l'espace présent entre les lames du broyeur et l'enceinte qui influencerait l'aspect du broyat. Il faudrait ainsi que l'épaisseur des plaques de composites soit proche du jeu présent dans la machine, ce qui permettrait de rendre la phase de déchetage plus efficace, car cela limiterait l'accumulation de particules grossières en sortie. De plus, cet espace influe sur la longueur des fibres, mais aussi la proportion de résine résiduelle présente sur les fibres.

1.5.1.1.2 L'influence des paramètres de broyage sur les caractéristiques des broyats

La majorité des travaux concernent le recyclage des composites thermodurcissables à base de résines polyester, phénolique ou époxy.

Les paramètres des étapes de la comminution jouent un rôle clé dans l'obtention des broyats et leur utilisation future. En effet, la machine utilisée, la vitesse de broyage ou encore la grille de tamisage choisies conditionnent les propriétés des broyats obtenus mais aussi l'énergie consommée pour les obtenir.

Dans une étude [81] réalisée à partir de composites à matrice phénolique contenant des fibres de verre, le procédé de broyage s'effectuait selon les étapes suivantes. Les plaques étaient d'abord réduites en morceaux d'environ 10 cm x 20 cm, puis incorporées dans un broyeur à marteau avec une grille de 20 mm. Les broyats étaient ensuite réintroduits dans un broyeur à marteau, avec cette fois une grille de 4 mm. La distribution des particules a montré que 50% du broyat a une dimension supérieure à 0.6 mm et près de 40% à une taille comprise entre 0.3 mm et 0.6 mm. Le broyat se présentait principalement sous forme d'amas de fibres tissées.

Par ailleurs, une autre étude [80] menée sur des composites à matrice époxy renforcée de fibres de verre montre que suite à un broyage avec un broyeur à couteau, les particules avec une taille comprise entre 0,43 et 1,40 mm possédaient encore en moyenne un pourcentage de 61% de résine. En considérant que le composite avait initialement un pourcentage de résine de 70%, cela représente une diminution de 10 % de la quantité initiale de résine présente dans le composite. Ces valeurs ont été obtenues après calcination du broyat.

En ce qui concerne le recyclage des composites thermoplastiques, il a fallu se concentrer sur des matrices de chimie proche de celle de la résine acrylique Elium[®], le PMMA.

Une étude menée à partir de « résidus » de composites faits en PMMA renforcé de fibres de verre montre qu'il est possible de récupérer 45% en masse des fibres de verre présentes dans le composite. Ces dernières sont récoltées à l'issue de leur passage dans trois types de broyeurs et de leur séparation avec des particules de matrice [82].

1.5.1.1.3 La séparation

Différentes méthodes de classification des fibres existent. L'utilisation de tamis permet de faire une classification simple et ainsi avoir une répartition de la taille des particules à l'intérieur du broyat obtenu.

Une des techniques de séparation des produits obtenus après le broyage implique l'utilisation de séparateur à air. Un des classificateurs qui peut être utilisé est le classificateur zigzag (Cf. Figure I-17). La séparation repose sur l'utilisation d'un flux d'air et de la gravité. Les particules sont entraînées par le flux d'air et la séparation s'effectue en fonction de leur taille et de leur densité. Il permet ainsi la séparation des produits en deux catégories : des particules grossières et des particules fines.

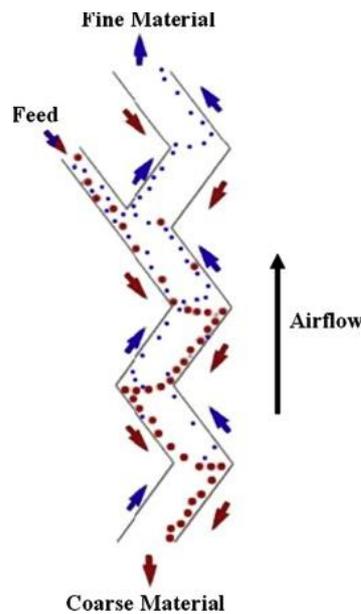


Figure I-17: Classificateur zigzag [83]

Une étude [84] visant à évaluer la performance des fibres de carbone en tant que charges a été réalisée à partir de fibres de différentes provenances. Parmi celles-ci figuraient des fibres de carbones recyclées, qui sont issues de la comminution de déchets de l'industrie de produits semi-finis à base de polymères renforcés fibres de carbone. Le broyat était principalement constitué de liasses de fibres de carbone, enrobé de matrice époxy. La longueur des fibres varie entre 10 μm et 1 mm. Une analyse de la distribution granulométrique de ce broyat a été réalisée via l'utilisation de tamis. Cette dernière a montré qu'il était possible d'observer des fibres seules, uniquement à partir du broyat traversant un tamis de 32 μm . Cependant, ces dernières comportaient encore de la matrice résiduelle. Il a par ailleurs été mis en évidence que l'utilisation d'un tamis ne permettait pas une franche séparation entre les catégories de taille de fibres. En effet, l'agitation lors du tamisage entraîne l'inclinaison des fibres de manière perpendiculaires, ce qui leur permet de passer au travers de grilles de tamis plus fines que leur longueur. Cela met en évidence l'importance du facteur de forme des broyats obtenus.

1.5.1.2. Deuxième phase : amélioration des interactions broyats/matrice

Les produits issus du broyage de composite peuvent être utilisés en tant que renfort ou en tant que charge. C'est l'interaction avec la matrice et le renforcement des propriétés du matériau qu'il confère qui définit le renfort en tant que tel. Dans l'optique de leur utilisation en tant que renfort, la longueur des fibres recyclées est déterminante.

Il est ainsi défini une longueur critique que les fibres doivent avoir au minimum afin d'influencer les propriétés mécaniques du matériau. En effet, un surplus de terminaison des fibres constitue des zones de faiblesses dans le matériau[85].

La longueur critique l_c est définie par l'équation $l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c}$ I-4 :

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c} \quad \text{I-4}$$

Où d correspond au diamètre de la fibre,

σ_f à la contrainte à la rupture de la fibre,

et τ_c à la contrainte de cisaillement à l'interface fibre/matrice [86].

Dans le cas des fibres de verres et une matrice en Nylon 6.6, cette longueur critique est estimée à 230 μm [86].

1.5.1.2.1 Traitement des fibres

Dans le cas des fibres de verre [87], une baisse de la qualité de l'adhésion entre la fibre et la matrice constitue l'élément précurseur d'une forte diminution des propriétés mécaniques. Pour pallier à cela, les fibres de verres sont revêtues d'un agent de couplage ou d'ensimage, qui permet ainsi d'augmenter la cohésion au sein du matériau : les silanes. Ces agents possèdent un groupe réactionnel capable à la fois de réagir avec la surface des fibres de verre, mais aussi avec la résine, lors de la polymérisation de celle-ci. Ainsi, la compatibilité de l'agent de couplage avec la résine, conditionne la rigidité du pont créé et la stabilité de l'interface fibre/matrice [88]. Cet agent de couplage peut être aussi utilisé pour les fibres de basalte.

Ainsi, un revêtement des fibres dans les matériaux composites leur permet d'avoir une bonne interaction avec la matrice. Cependant, lors du processus de recyclage mécanique, les fibres sont réduites en taille. Sur la surface de ces fibres, il est possible d'observer des traces de la matrice résiduelle, mais aussi des zones où il n'y a plus de revêtement. Cela aura ainsi une influence sur leur interaction avec la nouvelle matrice dans laquelle les fibres sont réincorporées.

Par ailleurs, lors du compoundage¹³, qui est une étape éventuelle lors de la réincorporation, les fibres sont de nouveau réduites en taille, augmentant ainsi la quantité de surfaces non traitées. Afin de pallier à cela et maximiser l'interaction des fibres avec la nouvelle matrice, deux alternatives ont été envisagées [81]. La première consiste à introduire un agent de couplage directement dans le polymère fondu et l'autre à introduire un « masterbatch¹⁴ » de silane (dans le cas des fibres de verre) dans le mélange de polymère et de recyclât. L'agent de couplage est ainsi dispersé dans la matrice, le but étant de favoriser l'interaction des fibres avec la nouvelle matrice. Outre ces deux alternatives, il a aussi été envisagé d'introduire du polymère fonctionnalisé. L'efficacité de ces méthodes a été testé au regard de la contrainte à la rupture du matériau possédant des fibres recyclées. En effet, cette dernière traduit le mieux l'interaction entre les fibres et la matrice. Ces méthodes ont montré qu'il était ainsi possible d'augmenter de 30 % la contrainte à la traction comparée à des matériaux non traités.

¹³ Le compoundage est un procédé d'extrusion-granulation permettant le mélange par fusion d'un polymère (résine thermoplastique) avec un renfort (sous forme de fibres courtes) afin d'obtenir composite semi-fini (coumpound).

¹⁴ Un masterbatch est un composé plastique d'un ou plusieurs additifs à haute concentration utilisé dans l'industrie de transformation plastique (soufflage, injection, extrusion, rotomoulage, thermoformage et laminage), en résines ou en mélanges, comme additif de couleur et équilibrage des concentrations.

1.5.1.2.2 Taux de réincorporation

Le taux de réincorporation des produits issus du recyclage dépend essentiellement du secteur dans lequel les nouveaux matériaux doivent être utilisés ainsi que de leur application. Cela va également conditionner leur mise en œuvre. En particulier, les fibres issues du recyclage mécanique sont des fibres courtes et leur utilisation est restreinte à certaines applications.

Le taux de réincorporation ne peut cependant pas être trop élevé. En effet, il a été montré [76] que lorsque ce taux où la longueur des fibres est trop élevé, le mélange est trop visqueux, conduisant ainsi à une mauvaise imprégnation des fibres.

Ainsi, en réincorporant dans une matrice thermoplastique, dans cette étude du PP[76], des fibres de verre recyclées issues du broyage mécanique de composites à matrice polyester à hauteur de 40% en poids, il est possible d'obtenir des modules de traction comparables à ceux des polymères renforcés avec des fibres vierges [85].

Dans l'étude citée précédemment sur le PEEK [79], il a été montré qu'à hauteur de 50% de réincorporation de fibres recyclées dans une même matrice, il était possible d'obtenir des propriétés mécaniques similaires, voire meilleures à celles des matériaux homologues provenant du commerce. L'augmentation du taux de fibres réincorporées conduit ainsi à l'augmentation du module d'Young de 60%, entre 30% et 50% de fibres. De même, la contrainte à la traction est supérieure à celle du compound du commerce. L'élongation est cependant plus faible que pour le matériau du commerce.

Des études [89] ont été faites avec des composites à matrice thermodurcissable (polyester) possédant des fibres de verre avec pour renfort du carbonate de calcium ou des retardateurs de flamme. Ces composites sont mis en œuvre par SMC ou BMC. Ils sont broyés et classés en différentes catégories en fonction de la taille du broyat. Il a été montré que ceux sous forme de poudre pouvaient être utilisés comme charge pour de nouvelles formulations de SMC ou de BMC à hauteur de 10%, sans modifier notablement les propriétés mécaniques. Au-delà, des problèmes de mise en œuvre apparaissent. En effet, la viscosité du mélange augmente, à mesure de la présence de rebroyats et les propriétés mécaniques se détériorent car les fibres ne s'imprègnent pas uniformément dans la résine. Les broyats plus grossiers possèdent des fibres intactes, qui n'ont pas été affectées par le broyage. Cependant, leur réincorporation dans une nouvelle matrice diminue considérablement la tenue mécanique du nouveau composite. Ceci s'explique par le fait d'une mauvaise cohésion entre le broyat et le polymère.

Une étude a ainsi montré [90] qu'en substituant, entre 4 et 8 % en masse, le sable par du broyat contenant des fibres de verre recyclées dans du mortier à base de polyester, il était possible d'augmenter certaines propriétés mécaniques (résistance à la flexion et à la compression). Le broyat obtenu est issu du recyclage mécanique de « déchets » provenant d'une filière de pultrusion. La caractérisation du broyat réincorporé a montré qu'il était composé principalement de 55% en masse de fibres de verre, 16% en carbonate de calcium et de 29% de résine.

Cependant l'utilisation du broyat en tant que charge n'est pas viable du fait du prix relativement bas des charges disponibles sur le marché (carbonate de calcium par exemple)[91]. Leur taux de réincorporation est lui aussi très faible (inférieur à 10%) car entraînerait une dégradation des propriétés mécaniques du matériau. Cependant, le recyclât présente l'avantage d'avoir une densité plus faible que les charges telles que le carbonate de calcium. Ainsi, un composite SMC contenant du recyclât sous forme de poudre à

hauteur de 10% serait 5% plus léger qu'un composite SMC contenant uniquement du carbonate de calcium en guise de charge [91].

1.5.1.2.3 Mise en œuvre

L'incorporation des fibres dans une matrice thermoplastique lors du processus d'injection peut s'effectuer de deux manières. Les fibres peuvent être directement introduites dans le polymère fondu lors du processus d'injection ou un procédé de compoundage peut être effectué.

Dans le premier cas, il a été montré que cela pouvait amener à un fort retrait¹⁵ sur le produit final, à un mauvais aspect de surface, mais aussi à des variations au niveau des propriétés des pièces finales [92]. Ceci serait en effet dû à une mauvaise dispersion des fibres lors de ce processus. Ainsi, il est plus fréquent de réaliser un processus de compoundage du polymère avec les fibres avant de réaliser le procédé d'injection, ce qui permet un premier mélange.

Dans le second cas, il a été montré que lors de ce processus[93], la taille des fibres est de nouveau réduite (modifiant ainsi la forme et la distribution des fibres dans le compound), cependant, jusqu'à une certaine valeur limite. Cette dernière dépend de la viscosité du polymère et de l'intensité du cisaillement. Cela, comme vu précédemment, peut mettre en péril les propriétés mécaniques du matériau résultant.

La dégradation des fibres lors de leur mise en œuvre dépend de plusieurs paramètres, qui sont plus ou moins vecteur de cette altération. En effet, la dégradation des fibres est principalement due au cisaillement qui est causé par le profil de la vis d'extrusion lors du processus de compoundage, mais aussi de la viscosité de la matrice ainsi à l'interface entre les fibres et la matrice [93].

Une étude a été réalisée à partir de PA-6,6 [92] renforcé de fibres de verre, avec une longueur initiale de 3 mm. Il en ressort que lors du processus de compoundage, la taille des fibres obtenue variait entre la longueur initiale de 3 mm et 30 μm . Suite à l'injection, la longueur des fibres maximale obtenue atteignait 1,4 mm, soit une diminution de moitié de la longueur initiale.

De plus, cette même étude a montré que plus la concentration des fibres est élevée, plus la réduction de la taille des fibres est importante. En effet, avec un pourcentage en masse de 30% de fibres de verre, la longueur moyenne des fibres dans les compounds est de 0,5 mm, alors, qu'avec un pourcentage de 5%, cette longueur moyenne est de 0,65 mm, soit une augmentation de 30%. En effet, lorsque le taux de fibres augmente, les interactions entre les fibres augmentent elles aussi, conduisant ainsi à la réduction de leur taille.

Par ailleurs, la viscosité de la matrice influe sur la distribution de la longueur des fibres au sein du nouveau matériau. En effet, plus la matrice est visqueuse, plus la longueur moyenne des fibres est faible, engendrant une moins bonne efficacité en tant que renfort pour le matériau.

Une autre étude [86] réalisée avec du PA-6,6 et des fibres de verre a montré que la longueur moyenne des fibres pouvaient diminuer de moitié lors du processus de réincorporation, passant ainsi de 417 μm à 255 μm .

¹⁵ Contraction volumique de la matière suite à son refroidissement.

I.5.2. Recyclage par solvolyse

Avant tout, notons que le terme de solvolyse est souvent associé à celui de dissolution avec quelques erreurs. En effet, la littérature utilise parfois le terme de dissolution pour décrire une réaction qui brise les liaisons chimiques d'une matrice polymère et qui permet de régénérer les monomères de départ. Cette régénération des monomères peut d'ailleurs permettre une nouvelle polymérisation et une valorisation additionnelle de la résine de départ. Or dans ce cas, il est plus correct de parler de solvolyse.

Dans cette thèse, la solvolyse est définie comme la simple dissolution des chaînes de polymère dans un solvant, ce qui est un processus purement physique, laissant les chaînes sous forme de macromolécules. Elle correspond davantage à une dissolution.

I.5.2.1. Intérêt de la solvolyse

La solvolyse/dissolution offre un grand nombre de possibilités grâce à une large gamme de solvants, de températures, de pressions et de catalyseurs. L'avantage, par rapport à la pyrolyse, est que des températures plus basses peuvent être utilisées pour dégrader les polymères, en particulier les polyesters insaturés et les époxydes. Cependant, lorsque des conditions supercritiques, de l'eau par exemple, sont atteintes, les réacteurs peuvent devenir coûteux car ils doivent supporter des températures et des pressions élevées, ainsi que la corrosion due aux propriétés modifiées des solvants [76].

Dans le cas du recyclage des composites thermoplastiques, l'intérêt de l'emploi de la solvolyse/dissolution réside dans le fait de conserver la longueur des fibres de renfort, et donc ainsi de préserver les propriétés mécaniques de celles-ci, mais également de récupérer la matrice polymère ce que ne permet pas la pyrolyse par exemple, comme présenté dans le Tableau I-9. La difficulté principale du procédé de solvolyse/dissolution reste de trouver le solvant adéquat, souvent volatil.

Tableau I-9 : Avantages et inconvénients des méthodes de recyclage des composites thermoplastiques [94]

Pyrolysis	<ul style="list-style-type: none"> • Fiber length maintenance • mature technology 	<ul style="list-style-type: none"> • Fiber mechanical property degradation
Dissolution/distillation/extrusion	<ul style="list-style-type: none"> • Fiber length & mechanical property maintenance • Recover polymer matrix 	<ul style="list-style-type: none"> • Lose polymer matrix • Expensive to separate solvents
Dissolution/evaporation/extrusion	<ul style="list-style-type: none"> • Fiber length & mechanical property maintenance • Recover polymer matrix 	<ul style="list-style-type: none"> • Volatile solvent required • Volatile solvent required

En termes de consommation d'énergie, la solvolyse/dissolution sur composites à base de résine acrylique est plus énergivore que les autres techniques de recyclage telles que le broyage ou encore la pyrolyse lorsque le procédé de distillation est employé (Cf. Tableau I-10). Le procédé d'évaporation du solvant est de ce point de vue plus intéressant permettant de diviser par 5 les coûts primaires en énergie et passent alors de 20 à 4 MJ/kg composite.

Tableau I-10 : Coûts primaires en énergie de différentes méthodes de recyclage pour des composites à base de résine acrylique [94].

Grinding	0.29
Thermal decomposition	1.0
Dissolution/distillation/extrusion	20.0
Dissolution/evaporation/extrusion	4.0

1.5.2.2. Choix du solvant

Le procédé de solvolysse/dissolution requiert l'utilisation de solvants. Ces solvants permettent de faciliter la réaction chimique et de solubiliser les intermédiaires organiques formés. Cependant, la réactivité des solvants vis-à-vis des polymères dépend de la structure chimique de ce polymère. Les solvants, considérés comme pouvant dissoudre le PMMA, chimiquement comparable à la résine Elium[®], font donc partie de la liste de produits de solvatation¹⁶ favorisant la dissolution.

Les propriétés des différents solvants peuvent être contrôlées par les conditions opératoires (température, pression et temps de réaction) imposées au procédé. Dans la littérature, les alcools (méthanol, éthanol, propanol), l'acétone et l'eau supercritique¹⁷ sont souvent cités comme bon choix de solvant pour la solvolysse/dissolution de manière générale. Le Tableau I-11 présente l'efficacité des solvants organiques vis-à-vis de la dissolution du PMMA à différentes températures. De ce tableau, peuvent être retenus l'acétone, le chloroforme, le benzène, l'acétate d'éthyle, le toluène ainsi que le tétrahydrofurane comme solvants efficaces en termes de dissolution du PMMA à température ambiante. Cependant, cette sélection doit être corrélée avec l'aspect environnemental.

Tableau I-11 : Résistance du PMMA vis-à-vis de différents solvants organiques à 20°C et 50°C pendant 30 jours [95]

Chemical	PMMA	
	20°C, 30 Days	50°C, 30Days
Acetone	SA	SA
Benzene	SA	SA
Chloroform	SA	SA
Cyclohexane	LA	-
Diethylene Glycol	SA	SA
Dimethyl Formamide (DMF)	SA	SA
Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	-	-
Dioxane	SA	SA
Ethyl acetate	SA	SA
Ethylene Glycol	NA	LA
Glycerol	NA	-
Naphthalene	NA	LA
Tetrahydrofuran (THF)	SA	SA
Trichloroethane	SA	SA
Toluene	SA	SA
Turpentine	LA	SA

Key: NA = Not Attacked LA = Lightly Attacked SA = Strongly Attacked.

Des études concernant l'acétone, l'acétophénone ainsi que l'acétate d'éthyle ont été menées afin de recycler des composites à base de résine Elium[®] [96]. Ces composites ont fait l'objet de tests de dissolution pendant des durées limitées et de contrôles visuels de la viscosité. L'acétone sert de référence

¹⁶ La solvatation est le phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'une substance chimique dans un solvant.

¹⁷ L'eau supercritique est obtenue en portant de l'eau à des températures supérieures à 374°C sous une pression supérieure à 221 bar. Ce liquide acquiert des propriétés nouvelles. Ainsi, à 500 °C et 250 bar, l'eau supercritique a une masse volumique de moins de 100 kg/m3 et une constante diélectrique proche de 2.

pour le recyclage d'Elium® déjà établi à température ambiante car c'est un solvant courant qui permet de dissoudre efficacement le PMMA. L'acétate d'éthyle a un point d'ébullition plus élevé (77°C) que l'acétone (56°C) et est moins dangereux pour l'environnement, c'est pourquoi il est considéré ici. Le toluène (110°C) et l'acétophénone (202°C) ont un point d'ébullition plus élevé et sont donc préférables pour la dissolution à haute température.

Le procédé implique la dissolution de la matrice polymérique de PMMA dans le solvant. Par conséquent, le pouvoir de solvation de chaque solvant est un paramètre important. Le degré de dissolution Q permet de mesurer le pouvoir de dissolution.

Le degré de dissolution Q , décrit dans les équations de Koppel-Palm [95], est relié à différents paramètres qui concernent les phénomènes de diffusion et de solvation.

Équation I-5 : Equation de Koppel-Palm [95]

$$\log Q = a_0 + a_1 \frac{n^2-1}{n^2-2} + a_2 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \quad \text{I-6a}$$

$$\log Q = a_0 + a_1 \frac{n^2-1}{n^2-2} + a_2 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + a_3 B + a_4 Et + a_5 \delta^2 + a_6 V_M \quad \text{I-6b}$$

Avec n l'indice de réfraction et ε est la constante diélectrique des solvants. Ces deux paramètres déterminent la polarisation et la polarité du solvant. Ils caractérisent la capacité des solvants à la solvation non spécifique.

B et E_T , la basicité de Palm et l'électrophilie de Reichardt. Ils déterminent la solvation spécifique du substrat.

δ la solubilité d'Hildebrandt, dont le carré est proportionnel à l'énergie de cohésion du milieu.

V_M est le volume molaire du solvant

a_0, a_1, \dots, a_6 sont des coefficients déterminés par régression linéaire.

Le *Tableau I-12* présente l'ensemble des solvants pour lesquels une dissolution plus ou moins importante du PMMA peut être observée. Le degré de dissolution Q varie en fonction de la température et du ratio de solvant/matière. Plus Q est élevé, plus la dissolution est importante. Ainsi, par exemple pour 10 min de dissolution à 40°C, les solvants retenus sont le benzène, le toluène, l'acétophénone et l'acétate d'éthyle [95].

Tableau I-12 : Dissolution d'échantillons de PMMA dans des solvants organiques à différentes températures [95]

Solvent	Q, wt %, at indicated time, min														
	10			20			30			40			60		
	40°C	50°C	70°C	40°C	50°C	70°C	40°C	50°C	70°C	40°C	50°C	70°C	40°C	50°C	70°C
Benzene	24.4	33.3	47.8	38.1	57.3	90.3	60.0	77.6	–	73.0	90.7	–	88.9	–	–
Toluene	14.1	29.8	51.0	23.9	49.1	96.8	39.7	65.3	–	50.4	75.5	–	61.5	97.0	–
<i>o</i> -Xylene	5.0	13.5	24.6	6.8	22.3	50.4	13.6	26.2	58.7	19.1	31.4	80.0	23.6	47.6	–
<i>m</i> -Xylene	3.9	10.3	12.2	8.0	25.2	41.9	10.1	39.8	66.0	15.4	54.0	85.0	22.2	73.3	–
Trichloro- methane	9.5	2.8	5.7	11.5	9.7	11.4	12.6	12.3	29.5	14.2	25.8	42.0	16.7	33.9	63.0
1,4-Dioxane	11.5	18.7	31.9	18.3	39.6	74.0	31.1	55.1	93.8	44.0	72.8	97.8	60.0	96.8	–
Cyclohexanone	5.7	23.0	16.9	10.1	54.5	36.2	13.0	59.1	56.4	19.7	71.4	67.0	30.6	85.1	97.2
Acetophenone	13.3	21.3	45.9	14.0	28.5	34.3	43.7	53.9	96.9	53.4	65.9	–	69.6	94.6	–
Ethyl acetate	18.8	37.0	36.9	39.8	62.6	87.6	57.0	80.8	–	76.4	–	–	98.3	–	–
Pentyl acetate	4.6	8.5	7.7	9.5	26.9	27.3	12.5	41.9	42.7	17.6	54.2	66.8	26.9	74.1	82.3
Dimethylform- amide	12.5	19.6	35.1	25.2	28.1	66.8	35.8	48.5	96.6	56.0	67.9	–	75.0	–	–

Il en ressort que l'acétone et l'acétate d'éthyle sont de bons candidats à la dissolution du PMMA. Ils sont courants, peu chers et d'un point de vue environnemental, ils sont moins toxiques que le toluène par exemple.

Un polymère en solution est caractérisé par une « Upper Critical Solution Temperature » (UCST). L'UCST représente la température la plus basse dans le diagramme de phase du polymère-solvant où le système subit une transition entre deux phases, à savoir une phase riche en polymère et une phase riche en solvant, à une phase de solution homogène, comme le montre le schéma sur la Figure I-18. Cette transition de phase polymère/solution est accompagnée d'une transition visuelle avec le passage d'une solution trouble, au-dessous de la température de transition, à une solution claire, au-dessus de cette température.

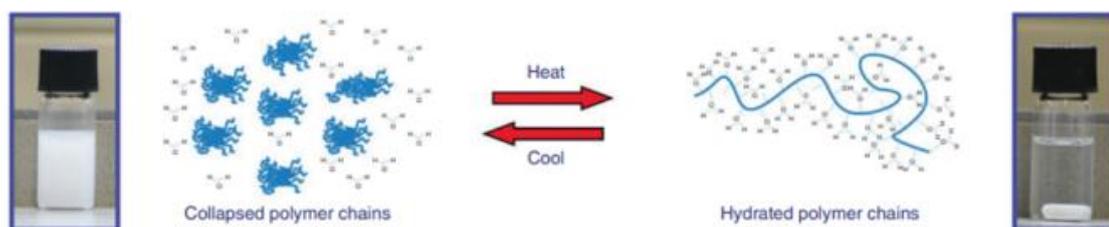


Figure I-18 : Représentation schématique de la transition à l'UCST dans une solution de polymères [97]

Le PMMA se dissout dans les mélanges de solvants éthanol/eau alors même qu'il est insoluble dans chacun de ces solvants à température ambiante. Le PMMA est caractérisé par une UCST d'environ 87°C dans le méthanol pur ainsi que dans l'éthanol. Le maximum de solubilité du PMMA dans les mélanges éthanol/eau est de 80 % en volume d'éthanol, ce qui indique que la liaison eau-hydrogène préférentielle aux fragments ester du polymère est responsable de la co-solvabilité. L'eau forme une « coquille » d'hydratation autour des groupes carbonyle du polymère et permet la compatibilité entre le polymère et l'éthanol. L'hydratation du polymère est plus prononcée dans de l'éthanol à 80 % en volume, car dans ce mélange de solvants, la plupart des molécules d'eau libre sont présentes et se lient efficacement au polymère sans rompre les liaisons hydrogène eau-eau plus fortes. Une augmentation de la quantité d'eau accroît la polarité du mélange de solvants et conduit à la formation d'amas d'eau, ce qui diminue la

solubilité du polymère en raison de la nécessité de rompre les liaisons hydrogène eau-eau pour la formation d'une « coquille » d'hydratation [97].

1.5.2.3. Mécanisme de dégradation thermique du PMMA

La dégradation thermique (détérioration moléculaire du polymère due à l'élévation de température) du PMMA conduit à la séparation des chaînes de polymères en oligomères¹⁸ puis au bout d'un certain temps en monomères de méthacrylate de méthyle. Le taux de monomères présents dans le milieu peut être suivi par mesure de l'évolution de la viscosité et de la densité de la solution au cours du temps.

Etudier le comportement thermique du PMMA en solution dans divers solvants à des températures élevées en fonction du temps, et évaluer le rôle du solvant dans les processus de dégradation permet de recueillir des informations de base pour décrire le mécanisme de dégradation du PMMA. Une étude de la dissolution du polymère dans le toluène, l'acétate d'éthyle, le 1, 2-dichloroéthane et le chloroforme permet de proposer le mécanisme en *Figure I-19* Ce mécanisme est valable pour les PMMA de hautes masses moléculaires.

¹⁸ Composé dont la formule comporte, pour chaque espèce d'atome, des indices qui sont de petits multiples (2 à 10 fois) des indices les plus petits possibles (qui correspondent au monomère).

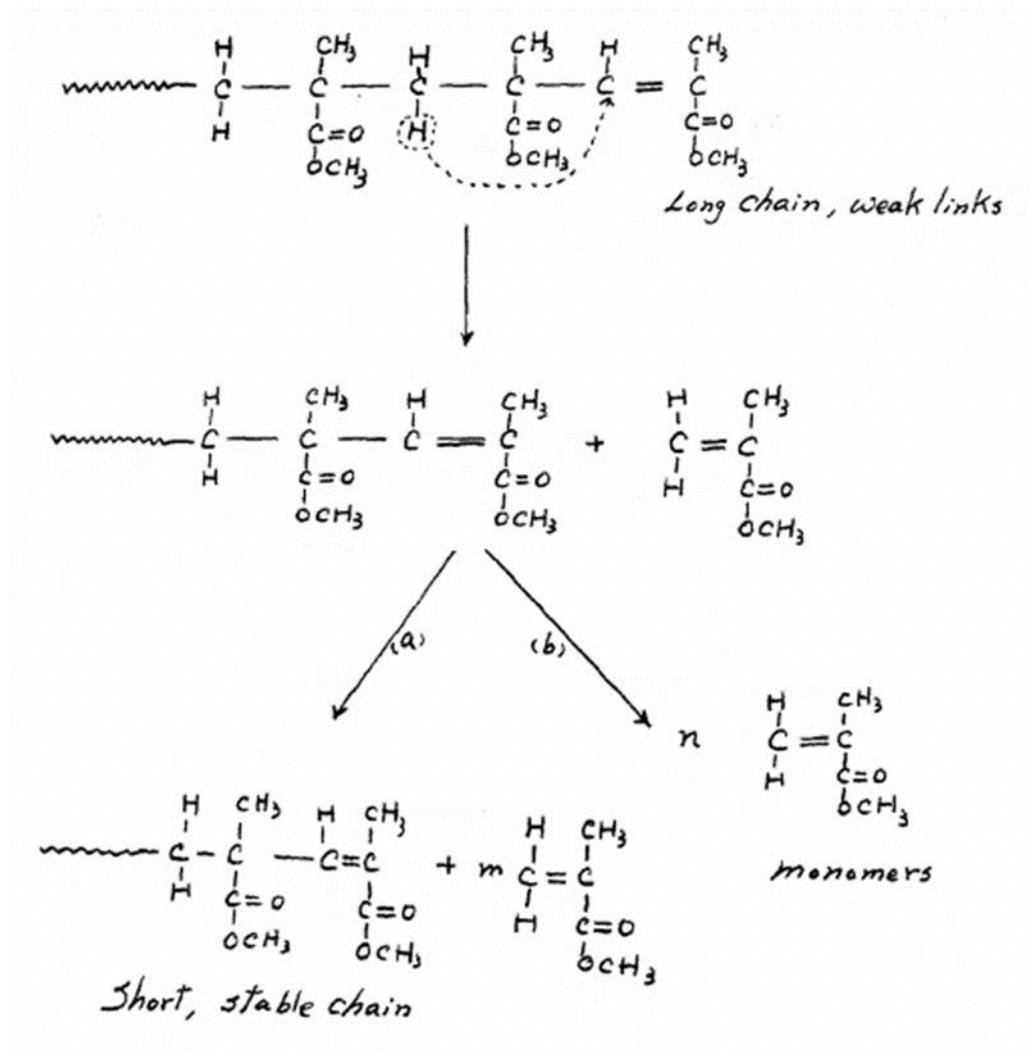


Figure I-19 : Mécanisme de dégradation thermochimique du PMMA de haute masse moléculaire[98]

La dégradation à température fixée s'arrête dès que les liaisons faibles sont toutes attaquées. Dès lors, la viscosité se stabilise à une valeur proche de la viscosité des monomères. La liaison C=C est plus polarisable, plus réactive mais cependant pas plus faible que la liaison C-C. Ainsi une correction à ce mécanisme est apportée avec la Figure I-20 [98].

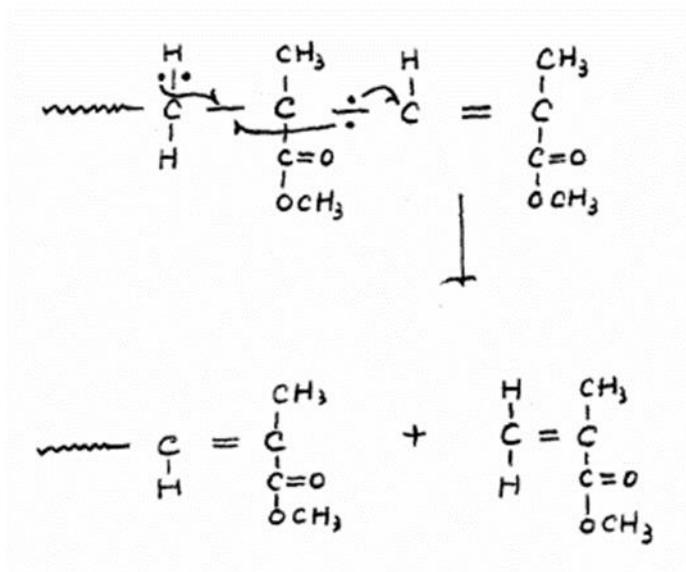


Figure I-20 : Modification du mécanisme de dégradation thermochimique du PMMA de haute masse moléculaire par attaque de la liaison C-C[98]

Le solvant joue le rôle d'agent de transfert. En effet, les radicaux issus des catalyseurs utilisés dans la préparation du polymère réagissent avec des molécules de solvant (notés RH sur la Figure I-21). Il y a ensuite production de radicaux de solvant qui vont réagir avec le polymère et donc un phénomène de scission de chaîne se produit [95].

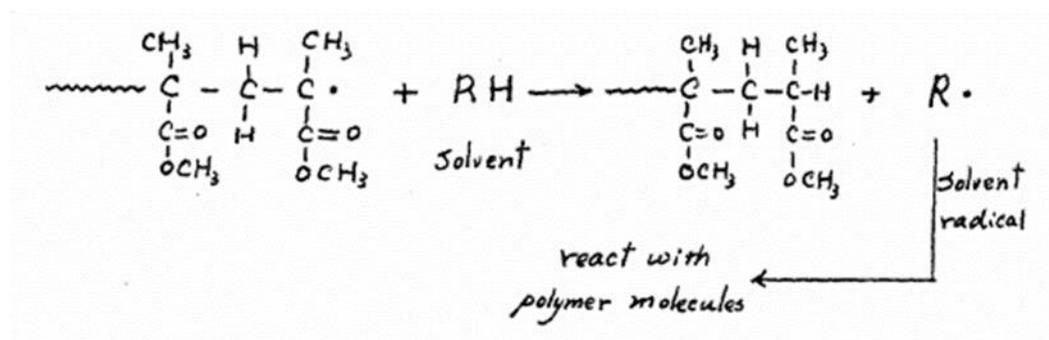


Figure I-21 : Modification du mécanisme de dégradation thermochimique du PMMA de haute masse moléculaire par réaction entre le solvant et les radicaux de polymère[98]

La solvolys/dissolution peut nécessiter l'emploi de catalyseurs. Il s'agit parfois de catalyseurs alcalins de type KOH. Ces catalyseurs alcalins améliorent la cinétique de réaction de dépolymérisation notamment quand le mécanisme de dépolymérisation met en jeu des réactions de transestérification comme pour le polycarbonate ou le PET [76].

1.5.2.4. Recyclabilité à température ambiante

Recycler à température ambiante est intéressant du fait d'une moindre consommation en énergie. Gebhardt et al. [99] se sont intéressés à un protocole de recyclage par dissolution à température ambiante de composites carbone à base d'Elium® 150. Il s'agit de recycler des éprouvettes de composites de 200 x 180 mm² (composites de première génération). Les éprouvettes sont placées dans un récipient fermé avec un solvant (acétone, acétophénone, acétate d'éthyle ou xylène) à température ambiante. Le ratio

massique composite:solvant est 1:20. Ce ratio est déterminé par des tests préalables avec de l'Elium® 150 pure comme étant le meilleur rapport possible pour une dissolution complète. Ces tests préalables consistent à comparer visuellement l'aspect de la résine plus ou moins dissoute (viscosité). Si la résine est trop visqueuse (Cf. Figure I-22), cela implique que la dissolution du composite ne sera pas efficace.



Figure I-22 : Aspect de la résine Elium® 150 très visqueuse en solution [99]

Les résultats des temps nécessaires à la dissolution de la résine Elium® obtenus par les mêmes auteurs sont donnés dans le Tableau I-13, en fonction du solvant et du ratio.

Tableau I-13 : Temps de dissolution de la résine Elium® en fonction du solvant et du ratio Elium®: solvant [100].

Elium:solvant ratio (RT)	Acetone	Acetophenone	Ethyl acetate	Xylene
1:20	24 h	48 h	24 h	> 72 h
1:10	48 h	72 h	24 h	> 72 h

Les solvants présentant les meilleurs résultats sont l'acétone et l'acétate d'éthyle pour un ratio 1 :20 et 1 :10 respectivement.

Une fois ces tests effectués, les échantillons de composite restent dans des récipients fermés 24h à température ambiante. Leur souplesse et la séparation des couches de préformes sont contrôlés immédiatement après leur retrait de la solution. Les fibres et la résine sont séparés et séchés à 65°C pendant 24h.

L'Elium® 150 recyclé dans l'acétone montre un spectre infrarouge très similaire à celui du matériau initial (Cf. Figure I-23-a)). Il est de plus très similaire à celui du PMMA (Cf. Figure I-23-b)). Les bandes d'absorption caractéristiques sont associées aux liaisons C-H du méthyl et du méthylène ($2249, 2292 \text{ cm}^{-1}$), du carbonyle de l'ester (1720 cm^{-1}) et du C-O-C de l'ester (1143 cm^{-1}). Elles sont présentes dans les deux cas. Le spectre global reste donc essentiellement inchangé entre l'Elium® 150 vierge et recyclé. De même, les hauteurs de pic des valeurs normalisées à 1720 cm^{-1} sont presque identiques (Cf. Figure I-23-a)). Il est donc possible de conclure que la dissolution dans l'acétone de l'Elium® 150 n'a aucun effet sur l'Elium® en termes de composition chimique [99].

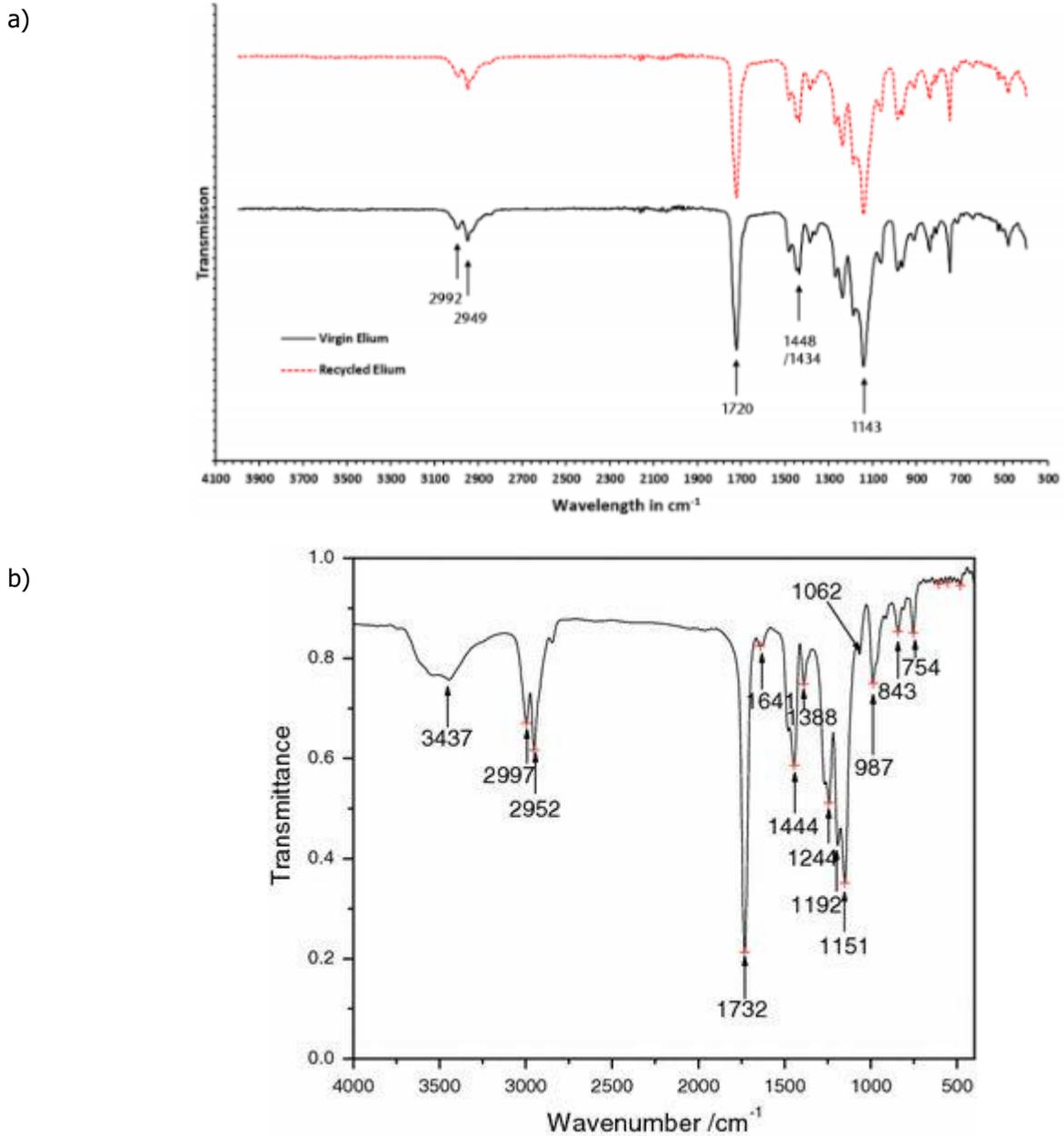


Figure I-23 : Spectres FTIR a) de la résine Elium® [21] et b) du PMMA [22] avant et après recyclage (normalisés par rapport au pic à 1720 cm^{-1})

Les propriétés thermiques de l'Elium® vierge et recyclée ont été comparées par DSC afin d'étudier toute altération éventuelle des propriétés thermiques de la matrice lors du recyclage. Comme le montre le Tableau I-14, la T_g moyenne du matériau recyclé est supérieure de 16°C à celle du matériau vierge.

Tableau I-14 : Température de transition vitreuse moyenne de la résine Elium® vierge et après recyclage [99]

Sample name	T_g (°C)
Virgin Elium	98 (± 2)
Recycled Elium	114 (± 3)

Les auteurs expliquent cette augmentation de la T_g après le recyclage par une polymérisation probablement incomplète lors de la production et donc la présence de monomères résiduels. La

polymérisation peut se poursuivre pendant l'étape de dissolution et de séchage du processus de recyclage. Comme la température de transition vitreuse dépend fortement des interactions intermoléculaires entre les chaînes de polymères et augmente avec la masse moléculaire, une Tg plus élevée indique une augmentation de la longueur de la chaîne moléculaire. Ceci peut s'être produit pendant la dissolution et le séchage [99].

En revanche, une légère réduction de la stabilité thermique de la matrice après recyclage, par rapport au seuil de 95% de perte de poids (début de la dégradation, température de dégradation (Td)) a été montré par analyse thermogravimétrique (ATG). De plus, l'épaule observée entre 100°C et 200°C en raison de l'absorption d'acétone pendant la dissolution n'est plus visible. La Td, qui est un paramètre important pour la stabilité thermique, est réduite d'environ 25°C (de 215±4°C à 190±6°C) lors du recyclage (Cf. Tableau I-15 et Figure I-24).

Tableau I-15 : Mesures ATG de la résine Elium® vierge et recyclée comparées à celles du PMMA [99]

Sample name	95% threshold (°C)	90% threshold (°C)	50% threshold (°C)
<i>Virgin Elium</i>	215 (±4)	273 (±3)	334 (±3)
<i>Recycled Elium</i>	190 (±6)	255 (±10)	334 (±7)
<i>PMMA [63]</i>		280	337

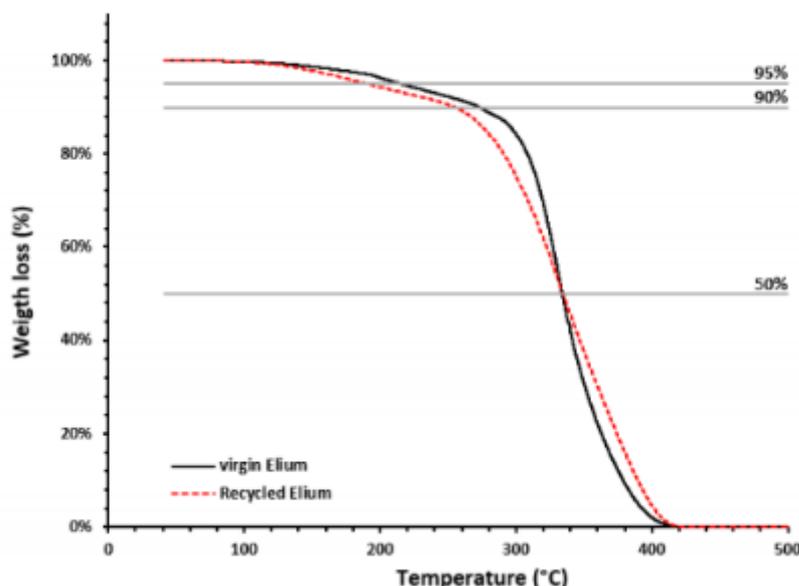


Figure I-24 : Courbes ATG de la résine Elium® vierge et recyclée [99]

Pour d'autres seuils, tels que le niveau de perte de poids de 90% (18°C de moins) et celui de 50%, les valeurs du matériau vierge et du matériau recyclé sont comparables à celles du PMMA compte tenu des écarts type. Par conséquent les auteurs considèrent que la stabilité thermique de la matrice est impactée par la technique de recyclage proposée.

Lorsque les composites sont dissous, un facteur supplémentaire influençant le flux de convection doit être considéré, car le flux de solvant est entravé par les fibres. Il est généralement admis que le polymère est lié aux fibres par l'ensimage. Par conséquent, lorsque la matrice se dissout, une couche résiduelle de résine et/ou d'ensimage se forme à la surface des fibres.

Au fur et à mesure que le processus de dissolution progresse, la matrice est dissoute dans des couches de plus en plus profondes du composite. Par conséquent, le flux de convection entre les parties internes du composite et le solvant libre est entravé par un nombre croissant de couches de fibres et leur couche de résine visqueuse.

Cela conduit au fait que le processus de dissolution se déroule beaucoup plus rapidement sur les côtés extérieurs de la préforme, qui, comme la fibre vierge, apparaissent comme une surface propre par MEB comme le montre la Figure I-25 a) et -b). Une théorie de formation de couches plastifiées autour des côtés intérieurs de la préforme du composite est proposée par les auteurs. Ces couches ne se dissolvent pas en raison de l'entrave du flux de convection à travers les fibres extérieures (et leurs couches plastifiées) et a été mis en relation avec les tests de « pliability ». Après extraction, il faut en effet beaucoup plus de force pour la plier. Les Figure I-25-d) et Figure I-25-f) montrent clairement que l'Elium® sur la fibre est dissoute pendant le processus de recyclage et solidifiée à nouveau lorsque l'acétone s'évapore. Les connexions entre les fibres observées sur la Figure I-25-f) suggèrent que ces couches de préforme étaient liées à la matrice Elium® pendant la dissolution. Lorsque les fibres sont retirées, la séparation provoque l'arrachement de l'Elium® attaché.

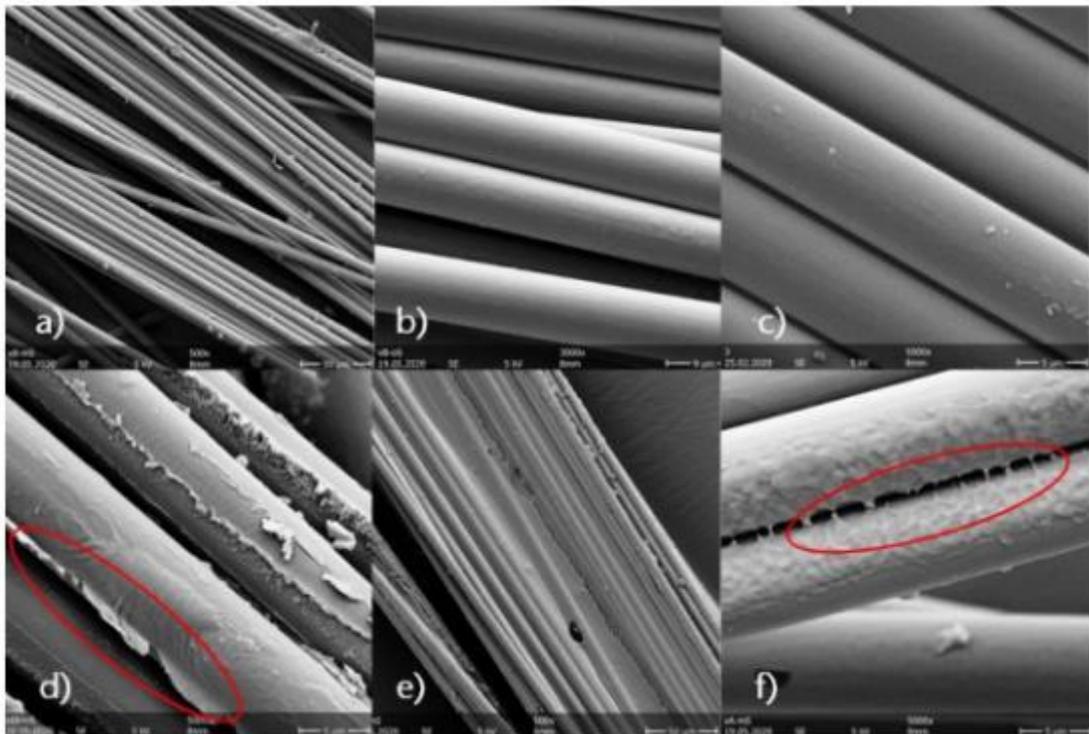


Figure I-25 : Images MEB de a-b) fibres recyclées sur la surface, c) fibres de carbone vierges, d-f) fibres recyclées dans le cœur du préforme montrant la dissolution et la solidification de la résine Elium® (en rouge) [99]

1.5.2.5. Recyclabilité à température fixée

D'autres travaux [96] présentent le processus de recyclage de composites Elium®/fibres de carbone. Pour la dissolution, trois échantillons de composite sont placés dans de l'acétone à température ambiante et trois autres à 40°C. La dissolution est effectuée avec un ratio composite:solvant de 1:20. Les béchers utilisés sont fermés par des couvercles pour éviter l'évaporation de l'acétone pendant le processus de dissolution (Cf. Figure I-26). Les éprouvettes sont chauffées à 40°C à l'aide d'une plaque chauffante. A la

fin du processus de dissolution de 24h, les échantillons sont retirés de l'acétone, leur flexibilité est ensuite vérifiée en pliant les couches. Ces fibres sont ensuite séchées pendant 24h à température ambiante pour éliminer tout résidu d'acétone. La matrice dissoute est récupérée en évaporant l'acétone du solvant restant (mélange acétone-matrice) à température ambiante pendant 24h sous une hotte [96].

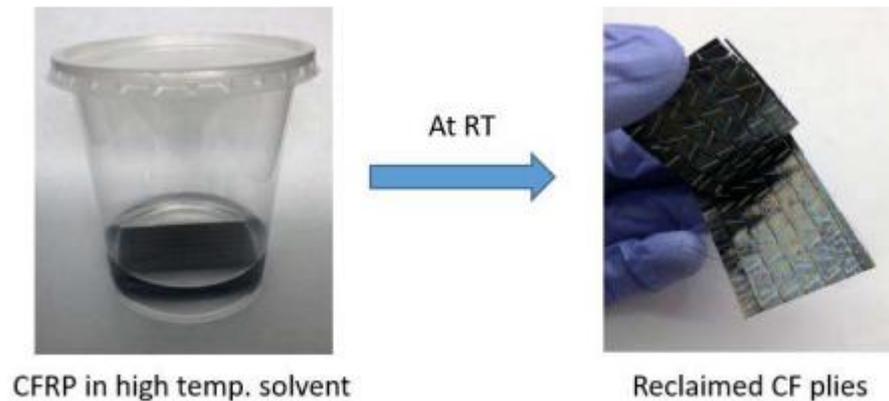


Figure I-26 : Processus de dissolution de polymère renforcé de fibres de carbone (CFRP) dans l'acétone au ratio 1 :20 à température ambiante [96]

Les résultats sont présentés sous forme de pourcentages de résine récupérée et de taux de fibres en volume nommé « Fiber Volume Content » (FVC). Le Tableau I-16 présente les résultats pour 24h de dissolution à température ambiante et à 40°C.

Tableau I-16 : Taux de matrice et de fibres récupérées pour la dissolution de composites Elium®/carbone à température ambiante et à 40°C pendant 24h dans l'acétone [96]

		Roomtemp. 24h	40°C 24h
		RT Recycled CFRP average	40°C Recycled CFRP average
Weight of CFRP before dissolving (g)		4,38	4,41
FVC CFRP before dissolving (%)		46,07	45,08
Weight after dissolving (g)	bulk	1,74	1,80
	fibres	2,65	2,61
Recovered matrix (%)		71,71	74,15
Fibre volume content after diss. (%)		75,18	76,05

Le pourcentage de matrice récupérée est calculé en divisant le poids de la matrice récupérée après 24h de séchage par le poids de la matrice dans le composite initial dit de première génération. De plus, le FVC est calculé en divisant la masse des fibres dans le composite de première génération par la masse des fibres récupérées après recyclage. Le contenu volumique en fibres des préformes recyclées à 40°C augmente de 1% en moyenne par rapport au recyclage à température ambiante. Le pourcentage moyen de matrice récupérée est de 74,15% pour un recyclage à 40°C ce qui est environ 2% plus élevé que le recyclage à température ambiante [96].

Les températures de transition vitreuse Tg de l'Elium® vierge et recyclé sont également comparées par DSC.

Les valeurs de $T_g(\text{Onset})^{19}$ de l'Elium® recyclé à 25°C (105°C) et à 40°C (94°C) semblent plus élevées que celles de l'Elium® vierge (86°C), d'après la Figure I-27. L'augmentation de la $T_g(\text{Onset})$ indique une température de fonctionnement supérieure, probablement encore plus élevée pour les pièces fabriquées à partir des qualités d'Elium® recyclé par rapport au matériau vierge. Cette augmentation est significativement plus élevée (différence de température de 19°C) pour le recyclage à température ambiante que pour le recyclage à 40°C (différence de température de 8°C) [96].

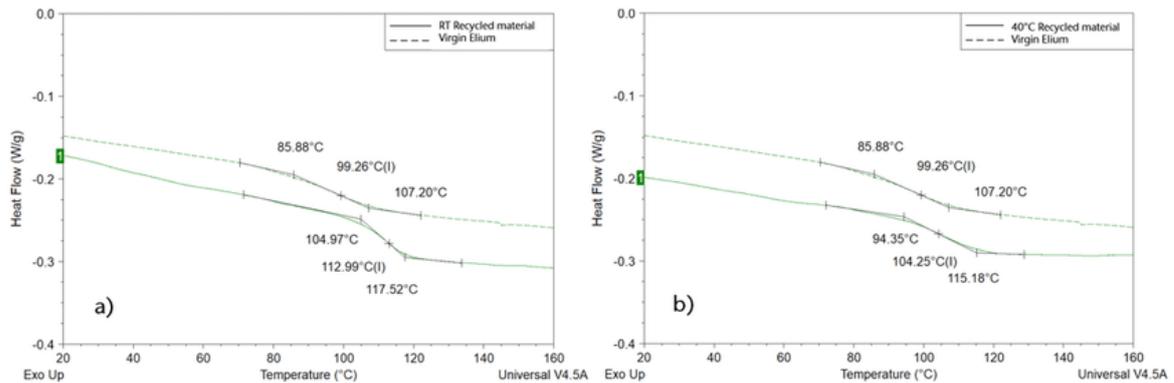


Figure I-27 : Comparaison des $T_g(\text{Onset})$ de la résine Elium® recyclée et vierge a) à température ambiante et b) à 40°C [23]

Les courbes d'analyse thermogravimétrique de l'Elium® recyclé à température ambiante et recyclé à 40°C (Cf. Figure I-28) montrent une plage, dans laquelle est observée une perte de masse d'environ 7 % pour le recyclage à température ambiante et 6 % pour le recyclage à 40°C.

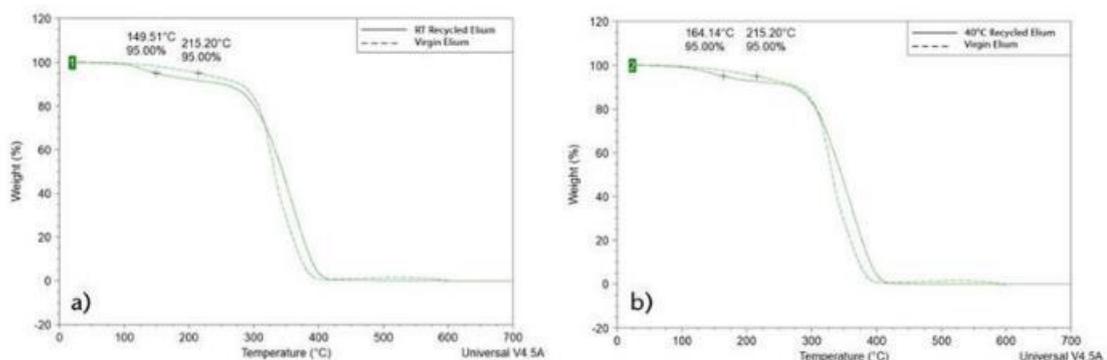


Figure I-28 : Comparaison de la stabilité thermique de la résine recyclée a) à température ambiante et b) à 40°C [96]

Les observations MEB ont été utilisées pour visualiser les caractéristiques de surface des fibres recyclées et celles-ci sont comparées aux fibres vierges (Cf. Figure I-29, a-c)). Les fibres vierges ont une surface propre. Dans le cas des fibres recyclées à température ambiante, la majorité de la résine a été éliminée de la surface, seuls des petits grains de résine résiduelle sont observés (Cf. Figure I-29, a-c)). En particulier pour un grossissement de 500x (Cf. Figure I-29-a)), une fine couche de type film entre les fibres est visible. Ce film est probablement constitué de résidus d'Elium® provenant du processus de dissolution. Lorsque les polymères thermoplastiques se dissolvent, il se forme une couche de polymère fortement concentrée en solvant, très visqueuse, dans laquelle la concentration en polymère diminue du polymère vers le

¹⁹ La transition vitreuse n'a pas lieu à une température unique, mais sur une gamme de température (Figure 3). Pour cette raison, la T_g peut être déterminée en début ($T_{g,\text{onset}}$), au milieu ($T_{g,\text{midpoint}}$) ou en fin de transition ($T_{g,\text{endset}}$).

solvant. Le processus de dissolution ne dépend que du flux de convection du solvant. Ce dernier dépend à son tour de la différence de densité entre le solvant et le polymère dissout, ainsi que de la viscosité de la couche visqueuse. La viscosité de la couche visqueuse est largement déterminée par la taille et la concentration des macromolécules dissoutes. La matrice est essentiellement liée aux fibres par l'intermédiaire de l'ensimage. Ainsi, la couche décrite ci-dessus se forme autour de chaque fibre au fur et à mesure que la dissolution progresse. Plus ce processus progresse, plus le solvant diffuse dans les couches à l'intérieur des mèches individuelles ou de l'ensemble du composite. Et le polymère se dissout davantage à partir des couches extérieures. Le processus de dissolution progresse rapidement sur les couches externes du composite, comme observé dans les images MEB. Celles-ci sont aussi propres que les fibres vierges [96].

D'autre part, dans les couches internes des fibres du composite, des résidus d'Elium® significatifs sont trouvés sur et entre les fibres (Cf. Figure I-29, d-f)). La théorie de la formation de couches visqueuses, dans les couches plus profondes du composite, qui ne se dissolvent pas en raison de l'obstruction du flux de convection par les fibres sus-jacentes (et leurs couches visqueuses), est confirmée par la souplesse des fibres observée lors du retrait de la préforme après le temps de dissolution. Lorsque la préforme est retirée de la solution, elle peut être pliée sans augmentation notable de la force de pliage et les couches individuelles du composite peuvent être facilement séparées les unes des autres [96].

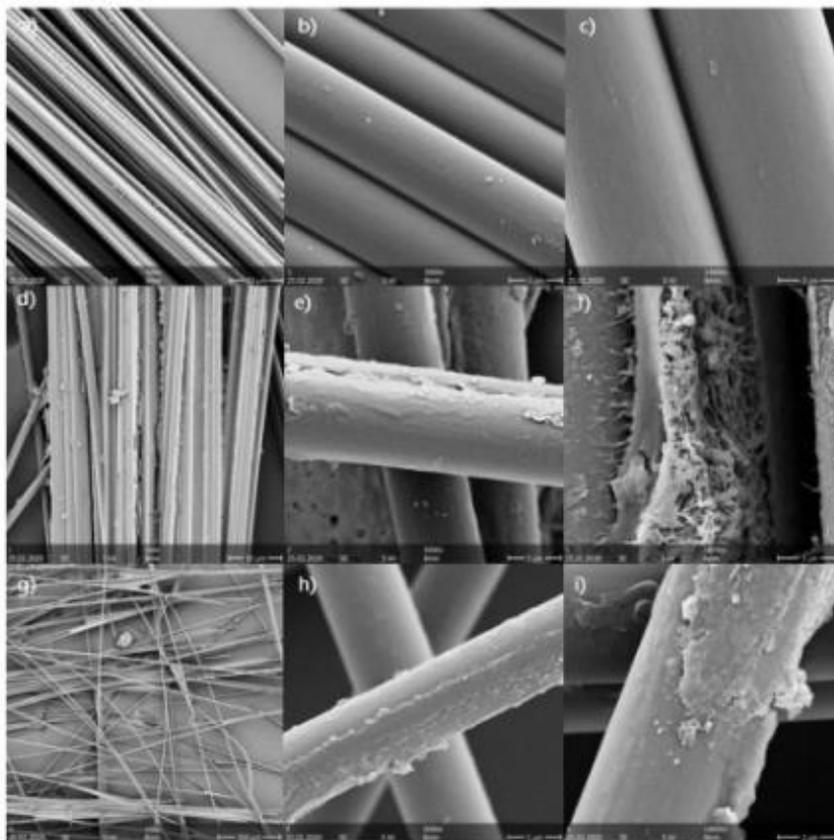


Figure I-29 : Images MEB de a)-c) fibres vierges, d)-f) fibres recyclées à température ambiante et de g)-i) fibres recyclées à 40°C.
[23]

1.5.2.6. Propriétés mécaniques des composites Elium® recyclés après solvolysse

Notons tout d’abord que la résine Elium® permet aux composites de posséder des caractéristiques mécaniques proches des thermodurcissables. Par exemple, l’Elium® 150 possède un module d’Young de 3,3 GPa alors qu’une résine de type époxy possède un module d’Young aux alentours de 3,5 GPa [101]. Il s’agit donc dans cette partie d’étudier les propriétés mécaniques des composites Elium®/fibres vierges. Puis il s’agit de comprendre l’effet du recyclage des fibres sur les propriétés mécaniques des composites recyclés dit de seconde génération et de les comparer aux composites initiaux dits de première génération

1.5.2.6.1 Propriétés mécaniques des composites de première génération

Lorriot et al. [102] ont montré que les composites à base de résines acryliques et époxy renforcés de fibres de verre ont des résistances à la traction longitudinale (~860 MPa) et des modules de traction (40 GPa) comparables. Le composite à base de résine acrylique possède en outre une déformation de rupture plus élevée (5%). Les travaux de Chilali et al. [103] ont cependant rapporté des valeurs considérablement inférieures avec une résistance à la traction de 380 MPa et un module de 23 GPa malgré une fraction volumique de fibres relativement élevée (~52% pour le matériau à base d’acrylique). Dans sa thèse, Cousins [104] obtient par contre une résistance à la traction bien supérieure pour un composite acrylique (916 MPa) avec un taux de renfort massique de $22,1 \pm 0,7\%$, par rapport à son homologue époxy (723 MPa).

Une résistance à la traction longitudinale encore plus élevée (1241 MPa) et un module (52,7 GPa) ont été rapportés par Zoller et al. [105], peut-être en raison de fractions pondérales de fibres plus élevées (81%), de l’utilisation d’une différente de résine acrylique (E-C595E) ou d’un procédé de pultrusion au lieu de l’infusion. Les propriétés de traction transversale de polymères renforcés en fibres de verre (acrylique et époxy) ont été caractérisées par Obande et al. [106] et une supériorité marquée de la résistance transversale pour le système acrylique (73 MPa) a été signalée par rapport à l’époxy (54 MPa) avec pour les deux un taux de renfort volumique de 49.5%. Des modules de traction transversale équivalents ont été rapportés pour les deux matériaux à 13 GPa. Ces différents résultats sont résumés dans le Tableau I-17.

Tableau I-17 : Résultats de résistance à la traction longitudinale et de module de traction pour des composites résine acrylique/fibres de verre

Auteur	Résistance à la traction (MPa)	Module de traction (GPa)
	Traction longitudinale	
Lorriot et al. [102]	860	40
Chilali et al. [65]	380	23
Cousins [104]	916	
Zoller et al. [105]	1241	52.7
Obande et al. [106]	Traction Transversale	
	73	13

Obande et al. [14] se sont également intéressés aux comportements à la rupture de composites à matrice acrylique et epoxy renforcés par des fibres de verre. Des caractéristiques de rupture distinctes existent pour ces deux composites comme le montre la *Figure I-30-a*). Le comportement en contrainte-déformation (Cf. *Figure I-30-b*)) du composite époxy-fibre de verre a montré un début d’endommagement plus

précoce. Les auteurs ont suggéré un lien entre ce comportement et les multiples fissures transversales observées sur les échantillons d'essai (Cf. Figure I-30-a)). Il a été démontré que ces fissures s'accumulaient le long de l'échantillon pendant le chargement jusqu'à la rupture. Ce phénomène n'a pas été constaté pour les échantillons à base acrylique. Les fissures ont été identifiées comme provenant de fils de renforcement à 90° dans le tissu.

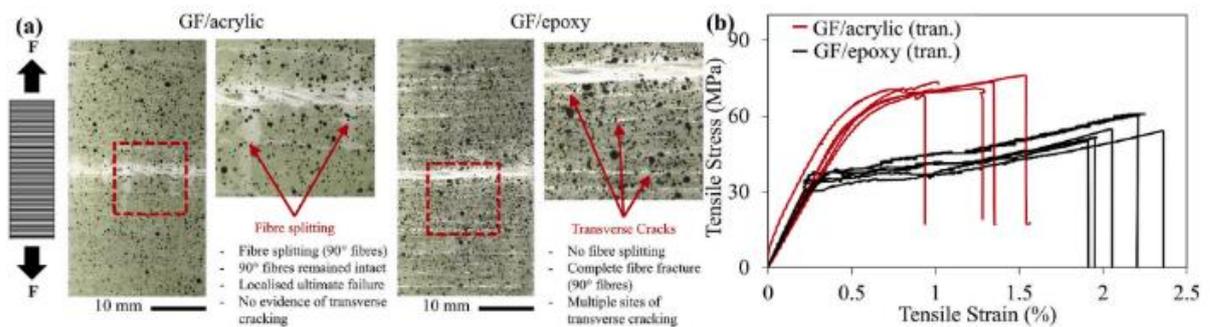


Figure I-30 : a) Comportement à la rupture macroscopique et b) réponses contrainte-déformations de composites acryliques et époxy soumis à de la traction transversale [14]

1.5.2.6.2 Propriétés mécaniques des composites de seconde génération avec fibres recyclées

Les propriétés mécaniques des composites de seconde génération après dissolution de la matrice à température ambiante et à température supérieure à l'ambiante sont étudiées dans la littérature.

- A température ambiante

Gebhardt et al. [99] se sont intéressés aux propriétés thermomécaniques de composites de seconde génération produits avec de l'Elium® vierge et des fibres recyclées par Analyse Mécanique Dynamique (DMA) et en ont déduit des informations sur l'adhésion fibre-matrice. En effet, le module de conservation²⁰ (E') et le facteur d'amortissement²¹ (ou de perte) ($\tan \delta$) sont de bons indicateurs de l'adhésion fibre-matrice. Ces auteurs ont montré que la T_g (Onset)²² (+4.7°C) et la $T_g(\tan \delta \max)$ (+3.1°C) des composites de seconde génération sont légèrement supérieures à celles des composites de première génération (Cf. Figure I-31). Ceci a été attribué par les auteurs à une post-polymérisation de la matrice récupérée pendant le séchage sous vide (réalisé pendant 8h à 65°C) pour éliminer l'acétone résiduelle (8% d'Elium® résiduel par rapport aux fibres dans la préforme). Ainsi la stabilité thermique des composites recyclés apparaît comme comparable à celle des composites initiaux. Cependant, il faut noter que

²⁰ Il représente la rigidité et la composante élastique du matériau. Il exprime la capacité du corps à stocker l'énergie mécanique de la sollicitation et à la restituer intégralement sous forme de déformation élastique (notion de réversibilité).

²¹ Ce facteur est une mesure du rapport de l'énergie dissipée par amortissement à l'énergie élastique conservée puis restituée durant un cycle de déformation sinusoïdale.

²² T_g déterminée en début de transition.

l'augmentation de la T_g est faible et donc que la stabilité thermique des composites recyclés peut être améliorée.

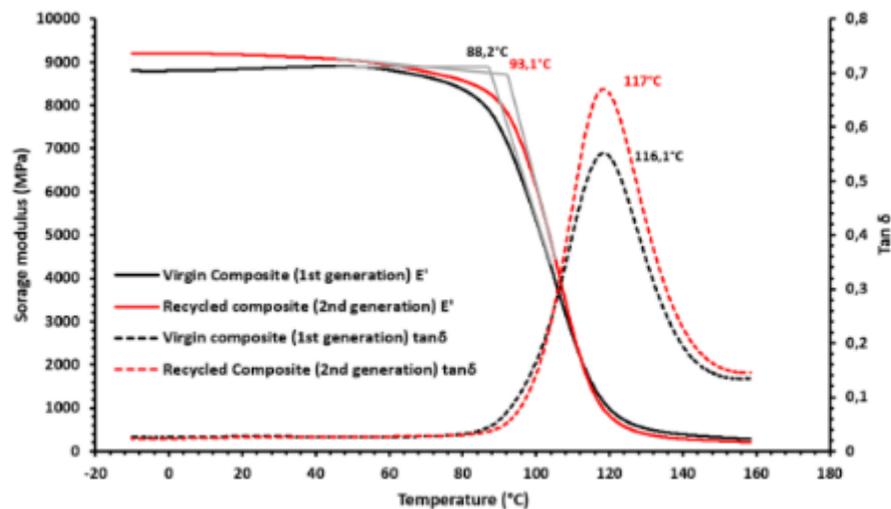


Figure I-31 : Courbes DMA du module de conservation et de $\tan(\delta)$ pour des composites de 1ère et 2nde génération [99]

Malgré la présence de résidus, le module de conservation (E') à température ambiante a diminué de 8,2 %, passant de 8952 MPa à 8210 MPa, comme le montre la Figure I-31. Gebhardt et al. [99] préconisent une légère dégradation de l'adhérence interfaciale entre la matrice et les fibres recyclées. De plus, une augmentation du pic $\tan \delta$ est observée par ces auteurs comme le montre la Figure I-31, ce qui indique une augmentation de l'amortissement. Cela a été interprété comme une dégradation des propriétés interfaciales également. Néanmoins, la réduction des propriétés thermomécaniques reste faible et peut être considérée comme acceptable. En conclusion, pour ces auteurs, les propriétés thermomécaniques du matériau de seconde génération sont relativement proches de celles du matériau initial de première génération.

L'essai de flexion ILSS, dont le principe est décrit dans la section II.5.1.2, est également souvent utilisé pour évaluer la qualité de l'interface fibre-matrice. En effet, l'amorçage et la propagation de fissures sous une contrainte de flexion dans les composites se produisent principalement le long de la surface interlaminaire, ce qui conduit à la délamination et à la rupture.

Le Tableau I-18 montre que les résultats de l'ILSS obtenus par Gebhardt et al. [21] ne reflètent pas la légère dégradation observée précédemment par DMA. La résistance moyenne au cisaillement est pratiquement inchangée avec les composites de seconde génération à 31,4 GPa. La dispersion des données dans les deux cas est cependant assez élevée, mais cela est commun pour les mesures ILSS.

Tableau I-18 : Résultats ILSS pour les composites Elium/fibres de carbone [99]

Sample name	Shear stress at break (GPa)
1 st Generation	31.5 (± 5.3)
2 nd Generation	31.4 (± 5.9)

Ainsi les auteurs concluent que le recyclage n'a également pas d'influence notable sur la qualité de l'adhésion fibre-matrice.

Les résultats des essais de flexion à trois points, présentés dans le Tableau I-19, et obtenus par Gebhardt et al. [99] complètent ces conclusions.

Tableau I-19 : Résultats des essais de flexion à trois points sur les composites Elium/fibres de carbone [99]

Sample name	Bending modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
1 st Generation	12.5 (±2.5)	480 (±48)
2 nd Generation	10.9 (±1.3)	349 (±50)

Il apparaît que le module de flexion a diminué de 12,8% et la résistance à la flexion de 27,3% [99]. Macroscopiquement, aucun des échantillons testés n'a montré de défaillance interfaciale. Les échantillons de composites de première et seconde génération se sont rompus par compression sur la face supérieure.

Cette diminution a été attribuée par les auteurs à l'apparition de petites bulles d'air sur le pli supérieur du stratifié pendant l'infusion des composites seconde génération, en particulier dans la direction de l'infusion. Il en résulte une diminution de la matrice sur la partie supérieure de l'éprouvette, qui se rompt sous la pression à ce point pendant l'essai, ce qui peut entraîner une réduction des propriétés de flexion de ces matériaux.

- Effet de la température sur les propriétés mécaniques des composites de seconde génération

Les mêmes auteurs se sont également intéressés à des conditions de recyclage différentes, en particulier en température à 40°C [96]. Le recyclage à température ambiante réduit le module de conservation du composite de seconde génération de 10% (de 8952 MPa à 8067 MPa) par rapport au composite initial. Les auteurs ont montré que le recyclage à 40°C diminue de 8% (8276 MPa) le module E' . Le recyclage à température ambiante induit une diminution de la T_g (Onset) de 2,8°C pour le composite de seconde génération (87,7°C) par rapport au composite de première génération (90,5°C). Dans le cas d'un recyclage à 40°C, la T_g (Onset) diminue de 8,4°C pour atteindre 79,3°C. (Cf.

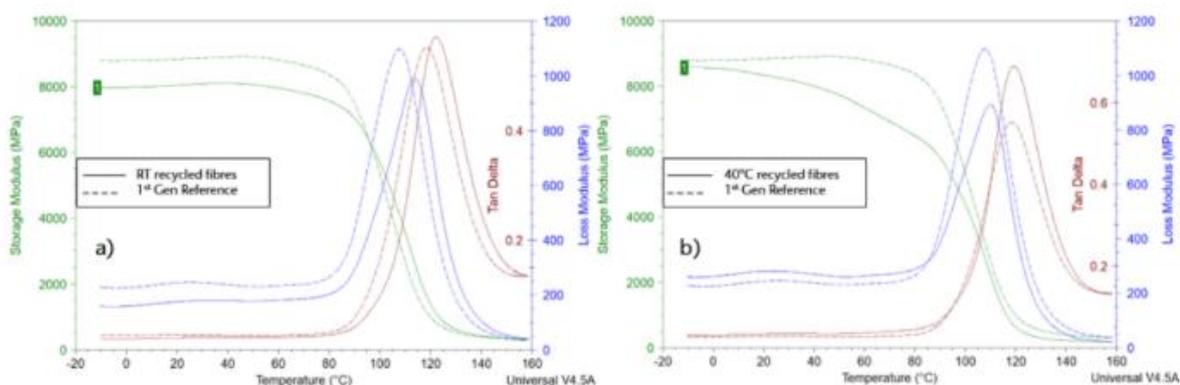


Figure 1-32-b)). Les auteurs ont également observé que le module de conservation diminue continuellement jusqu'à la T_g (Onset) (80°C, 6487MPa) pour un recyclage à 40°C alors que pour un recyclage à température ambiante il reste constant jusqu'à la T_g (Onset). Concernant le facteur de perte, dans le cas d'un recyclage à 40°C, une augmentation de son intensité, donc du potentiel d'amortissement dans le cas des composites de seconde génération, est constatée. Tschentscher et al. [96] ont attribué ce résultat à une qualité interfaciale moindre en raison de la présence de résine résiduelle.

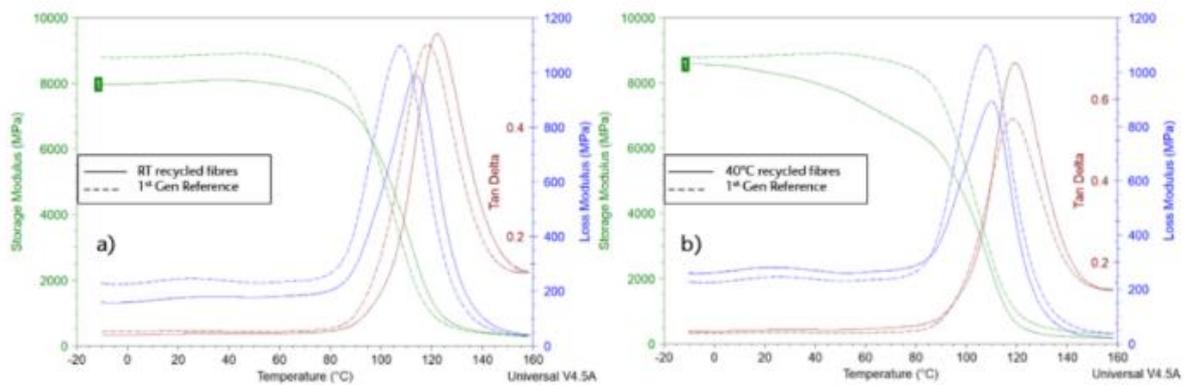


Figure I-32 : Résultats de DMA pour les composites fibres de carbone de seconde génération a) avec recyclage à température ambiante et b) avec recyclage à 40°C en comparaison aux composites de première génération (référence) [96].

I. 6. Conclusion de l'état de l'art

D'une manière générale, cette étude bibliographique a montré que, malgré les études récentes qui se sont intéressées à la résine thermoplastique Elium®, cette dernière reste encore peu connue. Il en est de même pour les composites renforcés par des fibres de basalte. L'association des deux, la résine Elium® et les fibres de basalte, constitue donc des matériaux composites innovants sur lesquels peu d'études existent, en particulier sur leur résistance aux vieillissements hygrothermique et UV et leur potentiel de recyclage.

Dans une première partie, l'état de l'art a révélé que les propriétés mécaniques des fibres de verre et de basalte sont relativement similaires et différentes études montrent que la fibre de basalte est prometteuse, notamment du point de vue de sa résistance à la corrosion et à la chaleur, ce pourquoi elle a été principalement utilisée en tant que renforts dans des polymères.

Dans une seconde partie, la résistance au vieillissement (hygrothermique, UV et naturel) des matériaux composites a été abordée. Cependant la littérature demeure relativement pauvre sur la durabilité des composites à matrice Elium® notamment dans le cas de vieillissements UV ou naturel. Il semblerait cependant que ce type de matériaux soit très résistant à l'humidité et à la température mais l'approfondissement est nécessaire à travers cette thèse pour aborder certaines voies encore méconnues.

La dernière partie concerne la présentation de plusieurs voies de recyclage des composites (procédés mécaniques, chimiques et thermiques). D'après la littérature, la pyrolyse (recyclage thermique) et la solvolysse/dissolution (recyclage chimique) sont les voies privilégiées pour recycler les composites et en particulier pour récupérer les fibres sous leur forme initiale. Par contre, la voie de recyclage la plus répandue à l'échelle industrielle est le recyclage mécanique. Cependant, il concerne principalement les composites à matrice thermodurcissable et ne permet pas de séparer résine et fibres.

Il ressort des nombreuses études faites sur le recyclage mécanique de composites à matrice thermodurcissable que leur broyage engendre une grande diminution de la longueur des fibres. Or, la longueur des fibres réincorporées dans une matrice doit être supérieure à une longueur critique afin que les fibres issues du broyage puissent avoir les caractéristiques d'un renfort. De plus, le processus de réincorporation des fibres a pour conséquence de diminuer encore leur longueur. Aussi, aucune étude de recyclage des composites à matrice Elium® par voie mécanique n'a pu être identifiée. Par ailleurs, ces études montrent que la réincorporation de fibres recyclées dans une nouvelle matrice ne permet pas

d'égaliser les propriétés obtenues avec cette même matrice renforcée avec des fibres non recyclées. Ceci est principalement dû à l'interaction des fibres avec la nouvelle matrice. En effet, la surface des fibres recyclées présentant encore de la matrice résiduelle ce qui ne permet pas une bonne adhérence avec la nouvelle matrice. Différentes recherches ont été menées pour augmenter les performances mécaniques des matériaux composites comportant des fibres recyclées. L'ajout d'un agent de couplage comme les silanes, le taux de fibres recyclées et réincorporées dans une matrice tout comme la méthode de mise en œuvre sont des facteurs importants.

La solvolysse/dissolution qui est un procédé de valorisation chimique de la matière peut également être envisagée. Différentes études ont montré que les fibres récupérées après solvolysse/dissolution de la matrice présentent de la résine résiduelle à leur surface. Toutefois le procédé permet de conserver la longueur des fibres de renfort, et donc ainsi de préserver les propriétés mécaniques de celles-ci, mais également de récupérer la matrice polymère sous forme de polymère ou dépolymérisée. La dissolution de composites Elium[®]/verre ou Elium[®]/basalte ne figure quasiment pas dans la littérature. Toutefois, la résine Elium[®] est assimilée au PMMA de par sa composition chimique très proche. Jusqu'à présent la solvolysse/dissolution du PMMA a été principalement étudiée avec des solvants tels que le toluène ou le chloroforme qui sont des solvants toxiques. Il en ressort toutefois que l'acétone et l'acétate d'éthyle sont de bons candidats à la dissolution du PMMA. Ce sont des solvants peu chers et présentent une toxicité moindre. Enfin, les caractérisations thermomécaniques réalisées sur des composites Elium[®]/ carbone de seconde génération ont montré des caractéristiques mécaniques dégradées mais toutefois proches des composites de première génération. Il serait alors possible d'utiliser les composites de seconde génération pour des applications similaires aux composites initiaux. De tels constats restent à établir pour les composites Elium/verre et Elium/basalte.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Dans ce chapitre sont présentés les différents matériaux utilisés dans les différentes parties de la thèse ainsi que la préparation des composites en termes de mise en œuvre et de découpe des échantillons. Les choix et les conditions de vieillissement naturel et artificiel sont ensuite présentés. Par la suite, les dispositifs et conditions de recyclage mécanique puis chimique par solvolyse sont détaillés. Enfin, les différentes techniques expérimentales de caractérisation des composites sont décrites.

II. 1. Matériaux utilisés

II.1.1. 2. Les fibres de renforcement (tissus et fibres courtes)

Deux fibres de renforcement sont sélectionnées pour l'élaboration des composites de l'étude, à savoir la fibre de verre et la fibre de basalte.

La fibre de verre est une fibre de verre de type E à savoir d'usage général très utilisée pour le renforcement des matériaux composites. Dans la thèse, un tissu de verre d'armure toile de grammage 220g/m² (Figure II-1a) fourni par la société MC Technics a été utilisé.

La fibre de basalte a été utilisée sous forme d'une part de tissu de basalte d'armure toile de grammage 202 g/m² (Figure II-1) et d'autre part de multiaxe de grammage 600 g/m² (Figure 2-1c), tous les deux fournis par la société Basaltex. Ce tissu multiaxe sera exclusivement utilisé dans le chapitre 4 dans l'étude du recyclage mécanique.

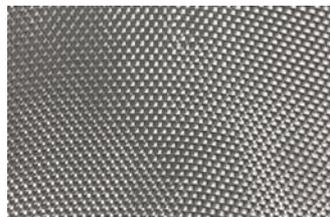
Le Tableau II-1 présente les principales caractéristiques des fibres de verre et de basalte.

Tableau II-1: Caractéristiques générales des fibres de verre et de basalte[107] [108]

	Module d'Young (GPa)	Résistance à la rupture (MPa)	Densité (g/cm ³)
Fibre de verre E	72	2300-2400	2.67
Fibre de basalte	89	3200	2.57



a)



b)



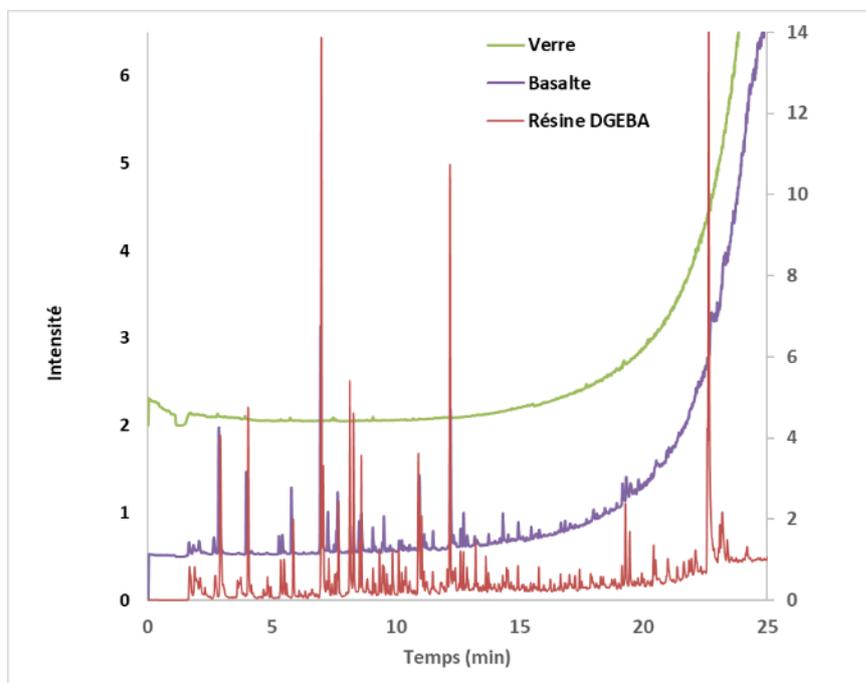
c)

Figure II-1 : Images des fibres a) toile de basalte, b) toile de verre et c) basalte multiaxe

Sur les deux types de fibre, un traitement de surface de même nature a été déposé. Ce traitement de surface, également appelé ensimage, se veut le plus adapté à la résine thermoplastique Elium[®] pour une meilleure compatibilité entre les fibres et la matrice. Le taux d'ensimage des deux fibres a été mesuré après calcination à 600°C pendant 40 min. Il est respectivement de $0,1 \pm 0,05\%$ et de $0,5 \pm 0,05\%$ pour les fibres de verre et de basalte.

Une étude de famille de composé chimique de l'ensimage a été menée par pyrolyse couplée GC-MS (chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse). Les conditions expérimentales sont décrites dans le paragraphe II.5.5.1. Les résultats sont présentés en Figure II-2. On confirme la présence d'une plus faible quantité d'ensimage sur les fibres de verre par rapport aux fibres de basalte au vu de l'intensité des chromatogrammes. Malgré tout, il a été possible de démontrer que la composition de l'ensimage est la même et semblable à celle d'une résine époxy de type DGEBA²³.

a)



²³ DGEBA : diglycidyl ether du bisphénol A

b)

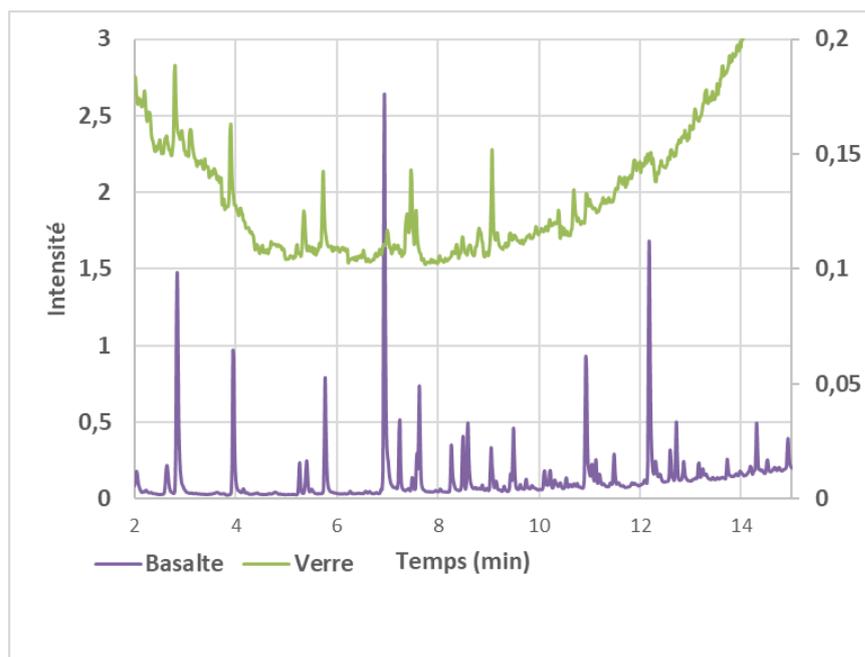


Figure II-2 : Chromatogrammes par Pyrolyse GC/MS des fibres de basalte et de verre et d'une résine DGEBA a) chromatogramme complet et b) zoom entre 2 et 15 min de temps d'élution

Des fibres courtes de verre et de basalte sont également utilisées pour l'étude du recyclage par voie mécanique. Une fibre de verre de 4.5 mm fournie par la société OCV Renforcements et une fibre de basalte de 3.2 mm fournie par la société Basaltex ont été employées. Ces fibres possèdent des ensimages différents, celui des fibres de verre ayant été développé pour une matrice polyamide, ce qui n'est pas le cas de celui des fibres de basalte.

II.1.2. Les matrices thermoplastiques

La matrice utilisée au cours de ces travaux de thèse est une matrice thermoplastique développée par Arkema, à savoir une matrice à base de méthacrylate commercialisée sous le nom de Elium®. Dans cette étude, la résine Elium® 150 de faible viscosité (100 mPa.s) et de densité de 1,01 g/cm³ est utilisée. Selon le fabricant, sa composition est un mélange d'un copolymère de méthacrylate de méthyle (70–90 wt%), citral ou 3,7-diméthyl-2,6-octadiénal (5 wt%), distillats paraffiniques légers hydrotraités (pétrole) (2 wt%) et autres additifs.

Le Perkadox® CH-50X, peroxyde de dibenzoyle, fourni par AkzoNobel, est ajouté à la résine pour initier la polymérisation radicalaire (2 % en poids). Après 30 min à température ambiante, une réaction exothermique se produit de sorte qu'aucun post-durcissement n'est nécessaire.

Dans le Tableau II-2 sont répertoriées les propriétés mécaniques de la résine Elium® 150[109]

Tableau II-2 : Caractéristiques mécaniques de la résine Elium®150

Propriétés	Valeur	Norme
Module de traction (MPa)	3170	ISO 527- 2

Contrainte à la traction (MPa)	66	ISO 527- 2
Module de flexion (MPa)	2910	ISO 178
Contrainte à la flexion (MPa)	111	ISO 178

Une matrice polyamide-6 Akulon F223-D est aussi utilisée dans l'étude au cours du recyclage par voie mécanique. Cette matrice sert pour la réincorporation des fibres issues du broyage mécanique et des fibres courtes de référence. Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Propriétés mécaniques du PA 6 Akulon F-223-D [110]

Propriétés	Valeur	Norme
Module de traction (MPa)	3200	ISO 527- 2
Contrainte à la traction (MPa)	85	ISO 527- 2
Module de flexion (MPa)	2600	ISO 178
Contrainte à la flexion (MPa)	100	ISO 178
Résilience (entaillé) (kJ/m²)	8	ISO 179/1eA

II. 2. Préparation des composites

II.2.1. La mise en œuvre

La réalisation des composites se fait par procédé d'infusion. Dans le Tableau II-4 sont notées les caractéristiques requises pour l'infusion. Toutes les infusions sont réalisées dans une pièce climatisée à une température de 25°C. L'humidité relative de l'air ambiant n'est quant à lui pas contrôlé.

Tableau II-4: Matériel nécessaire au montage d'une infusion

Matériel	Quantité	Fonction
Support	1	Déposer les tissus
Téflon	1 (dimension du support)	Eviter le collage des fibres sur le support
Renfort	10 couches	
Tissus d'arrachage	1 (dimension renfort)	Aide au démoulage
Filet drainant	1 (2/3 dimension du renfort)	Facilite l'infusion de la résine
Gaine spiralée	2	Entrée du vide et de la résine
Tuyau de raccord	2	Entrée du vide et de la résine
Connexion en T	2	
robinet	2	
Pompe à vide (pression = 1bar)	1	
Scotch	-	Attacher le filet et le tissu d'arrachage
Caoutchouc	-	Coller la bâche
Bâche	1	Instaurer le vide

Tout d'abord, le support et la couche antiadhésive de type Téflon® qui y a été collée préalablement sont nettoyés. Aucun résidu ne doit être présent sur cette surface pour éviter tout défaut sur le composite préparé. Les tissus découpés aux dimensions voulues sont ensuite déposés sur la couche antiadhésive.

Dix couches de tissus de renfort de dimension 41.5*44 cm² sont ainsi déposées sur le Téflon®. Un tissu d'arrachage est ajouté par-dessus pour faciliter le « démoulage » du composite une fois celui-ci polymérisé et sec (Figure II-3 (a)). Puis un tissu drainant est déposé par-dessus pour que l'imprégnation de la résine sur les fibres soit plus rapide. Deux gaines spiralées sont accrochées sur des côtés opposés. Des tuyaux y sont raccordés par des robinets pour l'entrée du vide d'un côté et de la résine de l'autre côté (Figure II-3 (b)). Pour finir une bâche recouvre la totalité du montage pour assurer un vide permanent au sein du montage et permettre l'infusion de la résine sur les tissus (Figure II-3 (c)). Avant de lancer l'infusion, il convient de s'assurer que le vide est bien atteint et maintenu.

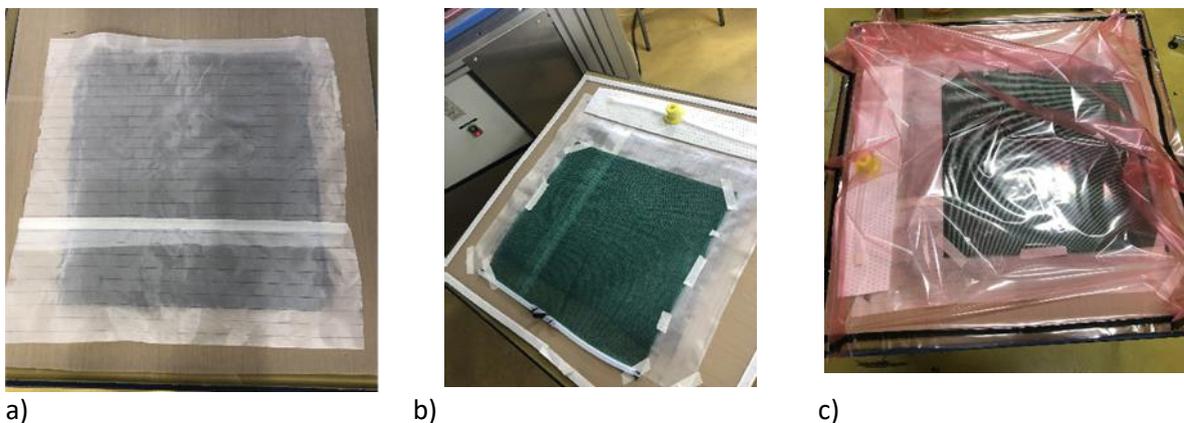


Figure II-3: Etapes du montage d'une infusion (a) renfort de basalte + tissu d'arrachage (b) Tissu drainant + système d'entrée du vide et de la résine + (c) bâche sous vide déposée

Le schéma du dispositif est visible en Figure II-4.

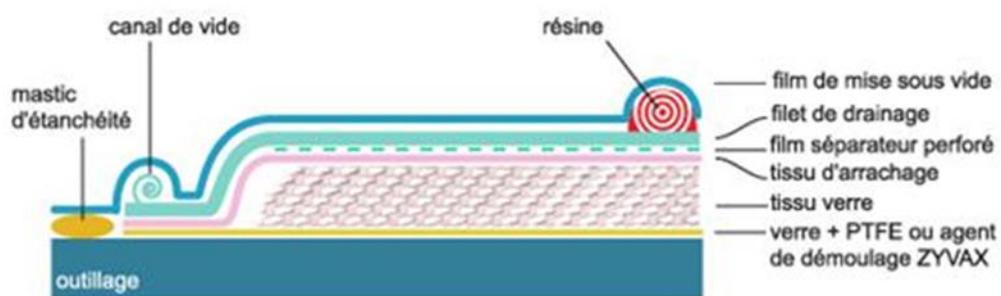


Figure II-4 : Schéma du dispositif de mise en œuvre par infusion

La Figure II-5 illustre une infusion en cours après que la résine ait été imprégnée sur les tissus.



Figure II-5: Vue générale sur le dispositif d'infusion

Lorsque la totalité de la surface des fibres est recouverte de résine, les robinets permettant la circulation de la résine et du vide sont fermés. La pompe à vide est éteinte et l'ensemble est laissé ainsi pendant 24h pour que la polymérisation se termine.

Un échauffement de la résine est observé environ 30 minutes après préparation de la résine dans le pot contenant le surplus non utilisé. Un dégagement de chaleur et un aspect mousseux sont observés jusqu'à refroidissement et durcissement la résine. Cette réaction exothermique est à relier avec l'accroissement du taux de ramification de la résine méthacrylate.

Après 24h, la plaque de composite est démoulée. La plaque ainsi obtenue est prête pour utilisation. Sur la Figure II-6 sont présentées les plaques de composites obtenues avec des fibres de basalte et de verre E.



a) Composite Basalte



b) Composite Basalte – Coté support



c) Composite Verre – Côté support d) Composite Verre

Figure II-6: Composites obtenus (a-b) basalte toile 220g/m² et (c-d) verre toile 200 g/m²

II.2.2. Découpe et préparation des échantillons

Les plaques d'infusion de dimensions 41,5 x 44 cm² sont découpées à la scie circulaire sous jet d'eau pour la réalisation des éprouvettes pour les différents tests mécaniques envisagés. 4 cm sur les bords de la plaque sont éliminés afin de ne conserver pour les diverses caractérisations que la partie du composite dont l'imprégnation est la plus homogène. Des éprouvettes de traction d'environ 2,5 x 25 cm² et des éprouvettes d'essais thermodynamiques de 1 x 5 cm² y sont découpées. Les dimensions des éprouvettes pour la mesure de la résistance au cisaillement interlaminaire (ILLS) sont proportionnelles à l'épaisseur du matériau considéré. L'épaisseur des plaques étant inférieure à 2mm les éprouvettes sont de très petites dimensions soit moins de 4 x 12 mm² environ.

II. 3. Dispositifs de vieillissement

Les véhicules sont soumis aux effets de l'environnement pendant leur utilisation, c'est-à-dire la température, l'exposition aux rayons UV et à l'humidité. Il est donc important de réaliser des campagnes de vieillissement dans des conditions proches de l'utilisation visée.

Des tests en conditions réelles dites naturelles sont ainsi réalisés ainsi que des tests de vieillissement accéléré dans le but d'évaluer les conséquences d'une telle exposition sur les propriétés mécaniques et la microstructure des matériaux composites.

II.3.1. Vieillissement naturel

Afin d'être au plus près des conditions d'utilisation du matériau dans le secteur automobile, le vieillissement naturel est réalisé en application de la norme NF ISO 877-2. Ce vieillissement correspond à une période d'un an pour laquelle les conditions météorologiques (températures minimale et maximale, précipitations, humidité et rayonnement) ont pu être obtenus. La station météo la plus proche est celle de Nîmes-Courbessac qui est distante de 39km environ à vol d'oiseau.

Les éprouvettes sont disposées sur un support en métal appelé rack de vieillissement, et positionné selon une exposition sud et incliné à 45°. (Figure II-7)



Figure II-7: Rack de vieillissement et dimensions

Un suivi régulier des performances mécaniques, structurelles et visuelles est réalisé. Le planning du suivi des prélèvements pour le vieillissement naturel est présenté dans le Tableau II-5.

Compte-tenu de la place disponible sur le rack de vieillissement, il n'a pas été possible d'engager tous les essais à la même date. Par conséquent, la priorité a été donnée aux essais les plus longs (6, 9 et 12 mois). Certaines expositions de plus courte durée n'ont ainsi pas pu être réalisées à la même période. Ainsi, le vieillissement du composite basalte/Elium® a été suivi de manière continue à partir du mois de décembre 2020 alors que le vieillissement naturel du composite verre/Elium® a commencé en mars 2021, et donc a subi des conditions météorologiques différentes.

Tableau II-5 : Planning de prélèvements des échantillons en vieillissement naturel – la date du 2 décembre 2020 (mois 0) correspond à la date de mise en œuvre des composites

Composite basalte/Elium®		Composite verre/Elium®	
Date	Temps	Date	Temps
02/12/2020	0 mois	02/12/2020	0 mois

04/01/2021	1 mois	15/04/2021	1 mois
03/02/2021	2 mois	24/04/2021	2 mois
03/03/2021	3 mois	24/05/2021	3 mois
03/06/2021	6 mois	05/07/2021	6 mois
03/09/2021	9 mois	03/09/2021	9 mois
03/12/2021	12 mois	03/12/2021	12 mois

II.3.2. Vieillessement artificiel

Le vieillissement artificiel permet de réaliser un essai de vieillissement en accéléré pour simuler l'effet d'un vieillissement sur une longue durée. Au vu de l'utilisation du matériau, prévu pour une pièce intérieure de véhicule, les vieillissements en conditions hygrométriques et en exposition aux UV sont retenus.

II.3.2.1. Vieillessement hygrométrique

Un vieillissement hygrothermique est réalisé dans une enceinte climatique WEISS dont la température et l'humidité peuvent être contrôlées. L'enceinte utilisée est présentée en Figure II-8.



Figure II-8: Enceinte Weiss de vieillissement hygrothermique

En l'absence de norme spécifique pour cet usage, les conditions choisies sont basées sur les pratiques de constructeurs automobiles.

Ainsi, les matériaux sont soumis à une température de 38°C et 90% d'humidité relative durant une période de 1000h, soit environ 42 jours. Pendant toute la durée de l'essai, un suivi de la prise de masse est effectué ainsi que des caractérisations mécaniques et thermomécaniques.

Sur le Tableau II-6 sont reportés les temps de prises de masse. La durée finale de l'essai est choisie de façon à ce que la masse du composite n'augmente plus et que le composite arrive à « saturation ».

Tableau II-6 : Temps de prélèvement des masses des éprouvettes au cours du vieillissement hygrométrique

Temps de prélèvement (h)	Temps de prélèvement (vh)
0	0
4	2
8	2,8
22	4,7
43	6,6
67	8,2
143	11,9
242	15,6
384,5	19,6
506	22,5
717	26,8
1003	31,7
1172	34,2
1220	34,9

Pour cela les composites sont pesés aux temps indiqués précédemment permettant de calculer le taux de prise d'eau selon l'équation II-1 :

$$Mt(\%) = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{II-1}$$

Où Mt est le taux d'absorption à l'instant t ,
 W_i la masse du composite à l'instant t
et W_0 la masse du composite initiale avant essai.

II.3.2.2. Vieillessement UV

Les tableaux de bord sont des pièces exposées au rayonnement solaire. Pour cette raison, il est indispensable de s'intéresser aux effets de ce rayonnement sur le composite. Sur la Figure II-9 est présentée l'enceinte QUV utilisée pour les essais de vieillissement en exposition UV.



Figure II-9: Enceinte QUV de vieillissement UV et ses porte échantillons

Afin de simuler les conditions naturelles, un cycle d'alternance de jour et de nuit est mis en place sur l'enceinte QUV. Le cycle dure 8h dont 6h d'exposition UV (UVA : $\lambda = 340\text{nm}$) et 2h sans exposition dont les caractéristiques techniques sont figurées dans le Tableau II-7. Ce cycle est lancé en continu pendant 2 semaines et pendant 1 mois pour chaque composite. Pendant toute la durée de l'essai, des caractérisations mécaniques et thermomécaniques sont menées.

Tableau II-7 : caractéristiques de l'enceinte QUV pour l'essai de vieillissement

Temps (h)	Exposition UV	Température (°C)
6	Oui (1.00 W/m ²)	75°C
2	non	30°C

II. 4. Méthodes de recyclage

II.4.1. Protocole du recyclage mécanique

II.4.1.1. Préparation des échantillons

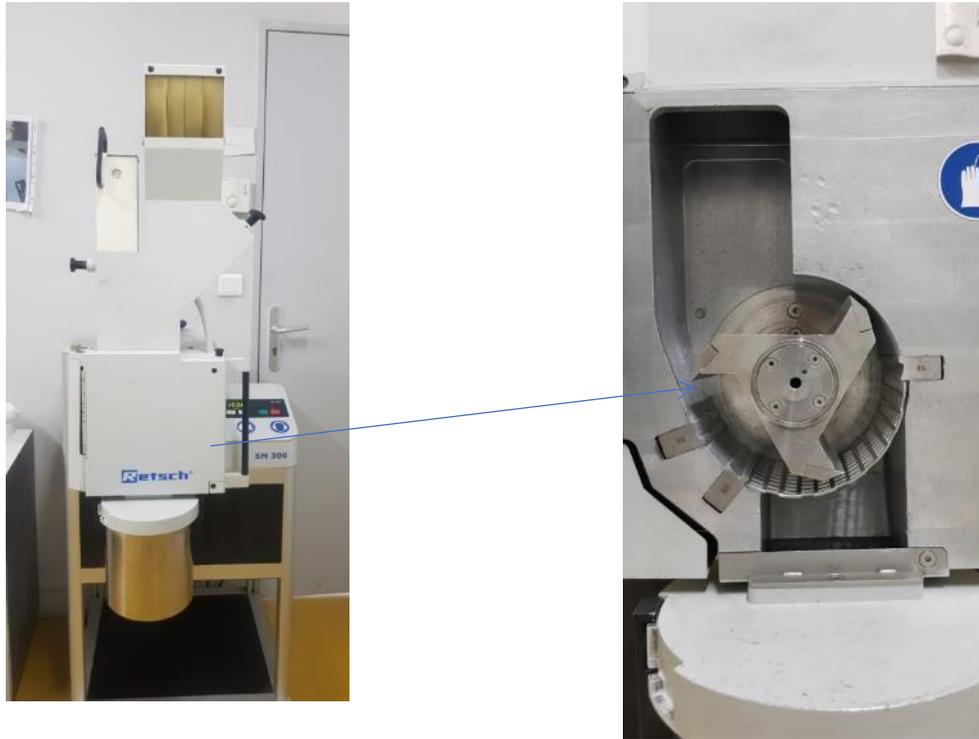
Les plaques infusées sont découpées à l'aide d'une scie circulaire de dimension 5 x 3 cm² comme le montre la Figure II-10 . Ces derniers sont ensuite introduits dans le broyeur et broyés en une seule fois.



Figure II-10: Morceaux de composites Elium®/Verre prédécoupés pour broyage

II.4.1.2. Dispositifs de broyage et de tamisage

Le broyeur utilisé est un broyeur à couteaux (Restch SM300) présenté en Figure II-11-a.



a)

b)

Figure II-11: Broyeur à couteaux

Les morceaux de composite sont introduits, puis, pénètrent dans la cavité. Ils y sont découpés via les couteaux. L'espace entre les couteaux et la chambre de broyage est de 3 mm. Une partie des composites broyés passe à travers la grille (Figure II-11-b)) et permet de déterminer la fraction passante qui correspond à la fraction qui a traversé la grille par rapport à la quantité qui a été introduite. Différentes grilles peuvent être utilisées, présentant des mailles carrées de différentes tailles (Figure II-12). Une fois broyés, les broyats sont ensuite tamisés pendant 40 min à l'aide de tamis de différentes tailles 2mm, 800 μm (Figure II-13), 500 μm et 200 μm .



Figure II-12 : Différentes tailles de grilles 8, 6 et 4 mm



Figure II-13 : Tamis de 800 μ m utilisé pour le broyage

II.4.1.3. Protocole de tests

Le protocole de test est expérimenté sur 3 composites : Elium[®]/toile basalte, Elium[®]/multiaxe basalte et Elium[®]/toile verre. Il se décompose en 2 étapes. Le protocole est résumé sur la Figure II-14.

La première étape est celle du broyage des composites Elium[®]/basalte et Elium[®]/verre élaborés. Deux paramètres de broyage sont testés : la vitesse de rotation (1000 ; 1500 et 2000 tr/min) et la taille de la grille présente dans la chambre de broyage (4, 6 ou 8 mm). Le critère de sélection des paramètres de broyage est de maximiser la quantité de fibres récupérées dans la fraction broyée.

La seconde étape est celle du tamisage des broyats obtenus à l'aide de tamis. Cinq fractions sont définies : en dessous de 200 μ m (noté <200 μ m), entre 200 et 500 μ m (noté 200 μ m < x < 500 μ m) entre 500 et 800 μ m (noté 500 μ m < x < 800 μ m), entre 800 μ m et 2 mm (noté 800 μ m < x < 2 mm) et au-dessus de 2 mm (noté > 2 mm).

En fonction des composites broyés, différents paramètres identifiés précédemment sont étudiés afin de sélectionner les conditions de broyage optimales.

Dans le cas des composites Elium[®]/ toile basalte, la vitesse de rotation des couteaux a été fixée à 1500 tr/min et la grille du broyeur est celle de 8 mm. Il n'y a pas de tamisage avant la réincorporation du broyat, en raison de l'aspect cotonneux du broyat.

Dans le cas des composites Elium[®]/ multiaxe basalte, les trois différentes vitesses de rotation des couteaux sont évaluées sur une grille de 8 mm. Puis les broyats sont tamisés et les fractions suivantes sont obtenues : < 200 μ m ; 200 μ m < x < 500 μ m ; 500 μ m < x < 800 μ m ; 800 μ m < x < 2 mm et > 2 mm. Ce même schéma est appliqué pour mesurer l'efficacité d'un second broyage sur la fraction >2 mm avec les mêmes vitesses et tailles de tamis précédemment mentionnées.

Dans le cas des composites Elium[®]/ toile verre, broyés à une vitesse de 1500 tr/min, la différence de taille de grille est évaluée. Les composites sont broyés et tamisés, permettant, comme pour le basalte multiaxe l'obtention de 5 mêmes fractions, pour chaque grille utilisée.

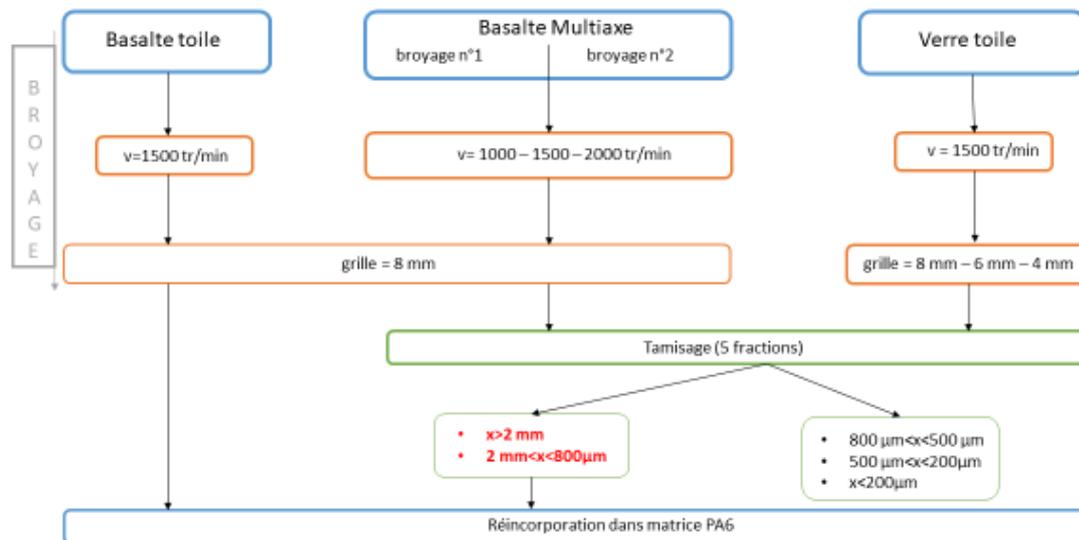


Figure II-14 : Schéma de comminution des composites Elium®/verre (toile) et Elium®/basalte (toile et multiaxe)

II.4.1.4. Paramètres déterminés après broyage-tamissage

Différentes grandeurs sont mesurées sur les broyats issus des différents essais de réglage (après tamissage en fonction de la taille de la grille, de la vitesse du broyeur et de la nécessité d'un second broyage).

Le taux de fibres dans les broyats est mesuré par des essais de perte au feu à 600°C pendant 40 minutes. Les tests sont effectués 3 fois pour chaque fraction et chaque composite.

La fraction passante est calculée comme étant la différence de masse de composite introduit de celle du broyat récupéré.

La granulométrie, soit la répartition des fractions tamisées, est calculée en pesant les 5 fractions de broyats < 200 µm ; 200 µm < x < 500 µm ; 500 µm < x < 800 µm ; 800 µm < x < 2 mm et > 2 mm issus des composites Elium®/multiaxe basalte, Elium®/toile basalte et Elium®/toile verre).

II.4.1.5. Conditions d'élaboration des composites de seconde génération obtenus à partir des broyats recyclés

Les différentes fractions de broyats des composites Elium®/basalte et Elium®/verre sont incorporées à hauteur de 20% en masse de broyats dans du polyamide-6 pour obtenir des composites dits de « seconde génération ». Les performances de ces composites sont comparées à celles de composites PA6/fibres courtes de verre et de basalte commerciales et donc non recyclées (voir caractéristiques dans la section II.1.1).

Comme le préconise la fiche technique du polyamide 6, ce dernier est séché à 80°C pendant 4h avant sa mise en œuvre. Le séchage s'effectue dans un sécheur PIOVAN qui tourne en cycle de 40 min de séchage et 20 min de déshumidification.

L'extrusion s'effectue grâce à une extrudeuse bivi co-rotative (Clextral BC 21) (Figure II-15). Le diamètre de la filière est de 5 mm. Les quantités de broyats ou de fibres à incorporer étant très faibles (200g de broyats/fibres pour 1kg de compound), le dosage des broyats/fibres s'est effectué à la main à sec. Le débit total de l'extrusion choisi est de 5 kg/h, qui est une valeur moyenne pour l'extrusion de polymères chargés. Les broyats ou les fibres et le polymère n'étant pas insérés au même endroit dans la vis, afin d'avoir un débit total de 5 kg/h, avec un pourcentage massique de broyats ou de fibres de 20%, il est nécessaire que l'incorporation des broyats ou de fibres dans le fourreau s'effectue avec un débit de 1 kg/h. Ainsi, afin de respecter ce débit, les 200 g de broyats ou de fibres sont divisées en 4 portions de 50 g et chaque portion est insérée de la manière la plus régulière possible en l'espace de 12 min, soit 3 min par fraction de 50 g. Les paramètres de l'extrusion sont présentés dans le Tableau II-8.



Figure II-15: Extrudeuse Clextral BC21

Tableau II-8: Paramètres d'extrusion

Vitesse de rotation vis	250 tr/min
Température des colliers	240°C
Débit total	5 kg/h
Débit broyats ou fibres	1 kg/h
Température du moule	60°C
Températures du cylindre	240°C(buse)-230°C-225°C-225°C-220°C (alimentation)
Temps de maintien	15 secondes à 550 bars puis 10 secondes à 450 bars
Durée du refroidissement	13 secondes

Pour l'injection, les compounds sont séchés au préalable suivant les recommandations liées au polymère comme pour l'extrusion. Les éprouvettes sont injectées grâce à une presse KRAUSS MAFFEI de 50 tonnes

(Figure II-16). Le moule utilisé va permettre l'obtention d'éprouvettes haltère (ISO 1A), pour les essais mécaniques.



Figure II-16: Presse à injecter Krauss Maffei

II.4.2. Protocole du recyclage par dissolution

II.4.2.1. Préparation des échantillons

Pour les expériences de dissolution, les composites sont découpés à l'aide d'une scie circulaire. Les dimensions sont limitées à quelques centimètres carrés (entre $6 \times 10 \text{ cm}^2$ et $13,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) au regard de la taille du réacteur.

II.4.2.2. Dispositifs de dissolution

Différents paramètres de dissolution sont étudiés : (i) le choix du solvant de dissolution (ii) le rapport composite : solvant, (iii) la durée et la température de dissolution, (iv) la méthode de dissolution. Pour ce dernier paramètre, il s'agira de s'intéresser à l'utilisation d'une agitation mécanique ou non (simple trempage) d'une part et d'ultrasons d'autre part pour faciliter la dissolution. Le moment de l'application du traitement par ultrasons est également un paramètre considéré. Les différentes conditions de dissolution sont résumées dans le Tableau II-9.

La Figure II-17 (a) montre le dispositif expérimental utilisé pour les expériences de dissolution sous agitation mécanique (60 tr/min). Afin d'éviter le contact de la palette avec les échantillons de composites, un tamis de taille de maille de 1-2 mm avec une forme cylindrique pliée est placé au fond du réacteur, autour de la palette de trempage,

Une autre partie des composites est dissoute en dissolution simple en utilisant des ultrasons (Figure II-17 (b)). Deux échantillons de composites ($13,5 \times 3,5 \text{ cm}^2$) sont dissous dans un bécher contenant 800 mL d'acétone. Pour faciliter la dissolution, deux conditions d'ultrasons sont appliquées. En effet le bécher est mis pendant 3 min dans un bain d'ultrasons soit en début ou soit en fin de dissolution. La puissance des ultrasons est fixée à 550 W et la fréquence est d'environ 50/60 Hz (Elmasonic S).



a)



b)

Figure II-17 : Montages de dissolution par a) agitation mécanique et b) par ultrasons/dissolution simple

Tableau II-9 : Paramètres de dissolution

Paramètres	Conditions
Dimension des échantillons	6 x 10 cm ² ou 13,5 x 3,5 cm ²
Conteneur	Réacteur de 1 or 2 L
Solvant	Acétone, Acétate d'éthyle, Méthyl Ethyl Cétone (MEK)
Rapport Composite : solvant	1:4, 1:10, 1:40
Temps de dissolution	7, 16, 24, 48, 72 h
Température	25°C
Agitation mécanique	Pale crantée, 60 t/min
Ultrasons	au début ou en fin de dissolution pendant 3 min

II.4.2.3. Paramètres déterminés après dissolution

Après chaque temps de dissolution, les fibres de basalte sont extraites et séchées à 60°C dans une étuve afin d'évaporer le solvant restant. Le solvant contenant également la résine dissoute est placé dans un évaporateur rotatif afin d'extraire la résine sous forme solide puis séché à 60°C dans une étuve.

Le pourcentage de dissolution est défini comme le taux de résine récupérée du composite initial avant dissolution et noté %D. Il est calculé après chaque essai selon la formule suivante :

$$\%D = \frac{m \text{ résine récupérée}}{m \text{ résine initiale}} \times 100 \quad \text{II-2}$$

Une série de dissolution correspond à 5 échantillons dissous pendant 5 temps de dissolution différents. Chaque série est répétée 3 fois. Les échantillons d'une série sont prélevés sur la même plaque de composite initiale.

Le pourcentage de résine résiduelle est défini comme le taux de résine présente sur les fibres résultant de la dissolution, noté %RR, et mesuré par perte au feu. Il est calculé avec la formule suivante :

$$\%RR = \frac{\text{masse de fibres avant essai} - \text{masse de fibres après essai}}{\text{masse du composite initial}} \times 100$$

II-3

II.4.2.4. Conditions d'élaboration des composites de seconde génération à partir des tissus récupérés après dissolution de la résine

Des composites dits de deuxième génération sont élaborés par infusion de résine à température ambiante avec 10 plis de tissu récupérés après dissolution de la résine. Pour chaque échantillon, tous les 10 plis appartiennent au même échantillon récupéré des composites initiaux dits de première génération. Les composites issus de tissus recyclés sont infusés dans les dimensions nécessaires aux essais de traction, soit 125 x 25 mm² sous les mêmes paramètres de traitement utilisés pour les homologues de première génération.

II. 5. Techniques de caractérisation

Les composites mis en œuvre ont été caractérisés à l'état initial mais aussi tout au long des processus de vieillissement et de recyclage mécanique et par dissolution.

Pour ce faire, des essais mécaniques quasi-statiques (traction, flexion, cisaillement interlaminaire) mais aussi des essais thermomécaniques dynamiques sont menés afin d'évaluer la tenue mécanique des composites au cours des différents vieillissements et des composites de seconde génération obtenus après recyclage mécanique et recyclage par dissolution. Des caractérisations microstructurales (DSC, MEB) et différentes analyses chimiques (IRTF, SEC, Py/GC-MS) ont également été réalisés.

II.5.1. Caractérisation mécanique et thermomécanique

II.5.1.1. Comportement mécanique en traction

Des essais de traction unilatéraux sont réalisés au moyen de la presse MTS.

Pour mesurer les capacités mécaniques en termes de rigidité soit le comportement élastique du matériau et de résistance à la rupture, les essais de traction sont réalisés selon la norme ISO 178 :2010. La presse MTS comporte une cellule de force de 100 kN. Tous les essais sont effectués à une vitesse de 10 mm/min jusqu'à rupture de l'éprouvette. La variation de l'allongement est mesurée par un extensomètre laser et renseigne sur la qualité du matériau.

Les éprouvettes de traction sont poncées sur leurs extrémités et un talon aluminium y est collé afin de pouvoir réaliser l'essai. Cela permet aux mors de l'appareil de traction d'accrocher l'éprouvette. L'éprouvette rectangulaire résultante est représentée sur la Figure II-18. Pour chaque matériau, six éprouvettes sont testées.



Figure II-18: Exemple d'éprouvette préparée pour l'essai de traction basalte/ELIUM®

A partir des données expérimentales, dont la force de traction qui est exercée sur l'échantillon à une vitesse constante, le déplacement mesuré par l'extensomètre et la géométrie de l'éprouvette, il est possible de tracer la courbe de contrainte en fonction de la déformation. A partir de cette courbe, le module d'Young et la contrainte à rupture, valeurs représentatives de la tenue mécanique, peuvent être déterminés pour chaque échantillon.

II.5.1.2. Mesure de la résistance au cisaillement interlaminaire

Sur les stratifiés avec matrice fragile comme les composites Elium®/ verre ou basalte, la résistance au cisaillement interlaminaire (ILSS) est en principe déterminée par un essai de flexion court. Ce faisant, la présence de contrainte de cisaillement dans l'essai de flexion est communément admise. Lorsque l'écartement entre appuis comparé à l'épaisseur de l'éprouvette est faible, les contraintes survenues au cisaillement comparées aux contraintes normales produites par le couple de flexion sont très grandes. Une contrainte à la rupture en cisaillement, permettant de mesurer la résistance au cisaillement, est alors déterminée sur les matériaux à matrice élaborés à partir de constituants fragiles. Ainsi, la résistance au cisaillement du matériau à matrice ou la qualité du liant des fibres pourra être caractérisée selon le type de rupture.

L'essai est effectué sur la presse Zwick comportant un capteur de force de 10 kN d'après la norme D2344 [111]. Une précharge à 3mm/min est appliquée avant de lancer le test.

Selon le type de rupture obtenue après l'essai, il est possible de qualifier l'interface fibres/matrice.

Six échantillons sont préparés pour chaque essai. Ils respectent les dimensions suivantes :

- La largeur= $2 \times l$
- La longueur= $6 \times l$

où l est l'épaisseur du matériau

Il est important de respecter ces dimensions, car cela permet d'avoir un rapport largeur/épaisseur très faible, négligeant ainsi les effets de traction/compression qui pourraient masquer les effets du cisaillement.

L'écartement entre les appuis vaut 4 fois l'épaisseur du matériau.

Chaque échantillon est donc déposé sur les appuis, puis le matériau est soumis à une force et vitesse constante de 1mm/min jusqu'à sa rupture. Le montage d'un essai est représenté sur la Figure II-19.

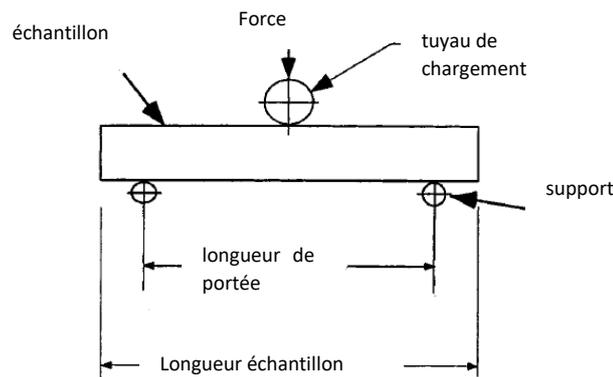


Figure II-19: Schéma du montage d'un essai de flexion sur poutre courte[111]

II.5.1.3. Comportement mécanique en flexion 3 points

Les essais de flexion sont réalisés avec la machine Zwick Roell conformément à la norme ISO 178. Ces essais permettent de visualiser le comportement des éprouvettes face à une contrainte en flexion. Les éprouvettes sont découpées afin de respecter les dimensions normalisées pour l'essai (longueur $l = 80 \pm 2$ mm). La distance entre les appuis est de 64 mm. L'essai se déroule à une vitesse de 2mm/min pour permettre le calcul du module de flexion, puis à une vitesse de 10 mm/min.

L'essai s'arrête quand la déformation atteint 4,7 %.

$$\varepsilon = \frac{6hY}{D^2}$$

II-4

où h est l'épaisseur de l'échantillon, Y la flèche et D la distance entre appuis

De même que pour les essais en traction, 5 éprouvettes de chaque formulation sont testées.

II.5.1.4. Comportement thermomécanique dynamique

L'Analyse Mécanique Dynamique (sur DMA 50N O1-db) permet de déterminer les propriétés thermomécaniques et l'amortissement d'un matériau via les modules de conservation et de perte, notés respectivement E' et E'' , et le facteur de perte ou d'amortissement tangente δ .

La rigidité du matériau analysé, son comportement viscoélastique et sa capacité d'amortissement peuvent être déduits. La température $T\alpha$ est mesurée à partir du maximum du pic de \tan et est associée à la température de transition vitreuse du matériau.

Trois échantillons sont testés pour chaque composite (initial, vieillis et recyclé) comme présenté en Figure II-20.



Figure II-20 : Echantillons de composite verre/ELium® de dimension 5x1 cm² pour un essai de DMA

Les essais sont effectués selon la norme ASTM D5026. Un balayage en température de 25°C jusqu'à 180°C (valeur prise pour atteindre le plateau caoutchoutique) à fréquence constante de 1 Hz et déplacement de 10⁻⁶ m est réalisé. Pour déterminer ces paramètres, des essais de linéarité et un balayage en fréquence entre 0,1 et 100 Hz à température ambiante ont été effectués. Ces essais ont permis d'observer les phénomènes de relaxation moléculaire mais aussi de calculer les grandeurs caractéristiques mentionnées précédemment.

II.5.2. Observations microscopiques

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la surface de la microstructure du matériau en 3 dimensions et en haute résolution (de l'ordre du nanomètre) via un faisceau d'électrons. Pour ce faire un microscope électronique à balayage environnemental MEB FEI QUANTA 200 FEG est utilisé. Des sections polies où les échantillons de composites sont insérés au sein d'une résine époxy, comme présenté sur la Figure II-21, sont réalisés au préalable afin de les observer. A noter que des observations des faciès de rupture par cryofracture sont impossibles sur ce type de matériau avec un renfort fibreux.

Ces observations ont été réalisées avec différents objectifs. Il s'agissait d'estimer la qualité d'imprégnation des tissus par la résine Elium® au cours de l'infusion (présence de porosité, de défauts d'imprégnation...). Après chaque essai de vieillissement et de recyclage, il s'agissait également de mieux comprendre les phénomènes appliqués et les conséquences des essais sur sa structure initiale.



Figure II-21: Sections polies avec échantillons à observer composite Elium®/verre à gauche et composite Elium®/basalte à droite

II.5.3. Détermination de la porosité

Le volume poreux au sein d'un composite peut influencer sur les performances thermomécaniques et sa résistance au vieillissement.

C'est pourquoi il faut déterminer avec le pycnomètre à gaz Helium (AccuPyc 1330 de Micromeritics), les masses volumiques des fibres (de verre et de basalte) et de la résine Elium®.

Les fractions volumiques de fibres V_f (%), de la résine V_r (%) et du composite V_c (%) et les fractions volumiques des fibre V_f (%) et de la résine V_r (%) et taux de porosité V_p (%) au sein du composite peuvent ainsi être calculés de la manière suivante [112]:

$$V_f = \frac{W_f}{\rho_f \times V_c} \times 100 \quad \text{II-5}$$

Où ρ_f est la masse volumique de la fibre (g/cm^3), W_f la masse de fibres (g) et V_c le volume de composite (m^3)

$$W_f = A_w \times N \times L \times l \quad \text{II-6}$$

Où A_w est le poids surfacique du tissu (g/m^2), N le nombre de plis, L et l la longueur et largeur en m.

$$V_r = \frac{W_c - W_f}{\rho_r \times \rho_c} \times 100 \quad \text{II-7}$$

Où W_c le poids du composite (g) et ρ_r la masse volumique de la résine (g/cm^3)

$$V_p = 100 - V_f - V_r \quad \text{II-8}$$

II.5.4. Comportement en température

II.5.4.1. Analyse calorimétrique à balayage (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel permet d'étudier les transitions thermiques d'un polymère ; ici la matrice PA6 utilisée pour l'étude du recyclage mécanique.

Deux capsules en aluminium dont l'une vide et représentant la référence et l'autre contenant le matériau polymère pur à analyser sont placées dans deux micro-fours. Un balayage en température est effectué entre -20°C et 250°C à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$; puis pendant 1 minute, la température est fixée à 250°C avant un refroidissement de 250°C à -20°C à une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ et pour finir suivi d'une deuxième montée en température à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A partir des thermogrammes, il est possible de déterminer les températures caractéristiques à partir de la 2^{ème} montée en température telles que la température de transition vitreuse (T_g) la température de fusion (T_f) et la température de cristallisation (T_c) du PA6 ainsi que le taux de cristallinité du PA6 à partir des enthalpies de fusion et de cristallisation selon l'équation II-9 (sachant que lors du calcul la masse du polymère affranchis de la part de renfort seulement a été prise en compte).

$$\chi^c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0^f} \times 100 \quad \text{II-9}$$

Avec $\Delta H_f^0 = 190 \text{ J/g}$ [113] pour le PA6 la valeur d'enthalpie de fusion du polymère totalement cristallin et ΔH_f la valeur de l'enthalpie de fusion mesurée.

L'essai de calcination ou perte au feu sert à évaluer le taux de renfort dans les composites après mise en œuvre. Environ 10 g d'échantillons préalablement pesés sont placés dans un creuset en céramique dans un four EFCO 110 à 600°C pendant environ 40 min afin de dégrader la totalité de la matrice. Trois essais par composite sont effectués. Par la différence de masse et de densité respectives, les taux massiques et/ou volumiques sont calculés.

Le pourcentage massique de fibres (M_f) et de résine (M_r), et la teneur volumique en fibres (V_f) des composites sont calculés selon les formules suivantes :

$$M_f = \frac{m_f}{m_c} \times 100 = \frac{\text{masse composite après essai}}{\text{masse composite avant essai}} \times 100 \quad \text{II-10}$$

$$M_r = \frac{m_r}{m_c} \times 100 = \frac{\text{perte de masse après essai}}{\text{masse composite avant essai}} \times 100 \quad \text{II-11}$$

$$V_f = \frac{\rho_c \cdot M_f}{\rho_f} = \frac{M_f}{M_f + \left(\frac{\rho_f}{\rho_r}\right) M_r} \quad \text{II-12}$$

Où ρ_f et ρ_r sont respectivement les densités des fibres (de verre ou de basalte) (Tableau II-1) et de la matrice (cf. paragraphe III.1.2) exprimées en g/cm^3 .

II.5.5. Analyses chimiques

II.5.5.1. Couplage pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse (Py-GC/MS)

Un pyrolyseur MSA Pyroprobe 5000 (CDS analytical) a été utilisé pour la pyrolyse des échantillons dans un environnement d'hélium. Ce pyrolyseur est équipé d'un filament de platine chauffé électriquement. Une sonde à bobine permet la pyrolyse d'échantillons (<1 mg) placés dans un tube de quartz entre deux morceaux de laine de roche. L'échantillon est chauffé à 900°C. La température est maintenue pendant 15 s puis les gaz sont aspirés vers le chromatographe en phase gazeuse pendant 5 min. La pyroprobe 5000 est interfacée avec un chromatographe 450-GC (Varian) au moyen d'une chambre chauffée à 270°C. Dans le four, la température initiale de 70°C est portée à 250°C à 10°C/min. La colonne est une colonne capillaire Varian Vf-5 ms (30 m × 0,25 mm ; épaisseur = 0,25 μm) et de l'hélium (1 L/min) a été utilisé comme gaz porteur, un rapport de division a été réglé à 1:50. Les gaz ont été introduits de la ligne de transfert GC à l'analyseur à piège à ions du spectromètre de masse 240-MS (Varian) par la colonne capillaire à couplage direct. Les chromatogrammes présentés sont des chromatogrammes d'ions extraits (EIC) à $m/z=45$.

II.5.5.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les analyses IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier) sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Vertex 70 FT MIR de Bruker avec une unité ATR (Attenuated Total Reflection) équipée d'un cristal de diamant. La résolution est de 4 cm^{-1} , 16 balayages pour l'acquisition du bruit de fond et 32 balayages pour le spectre de l'échantillon. La plupart des échantillons sont directement analysés sur le cristal. Certains sont coupés pour obtenir une meilleure acquisition car l'ATR est sensible aux aspects de surface de l'échantillon. Les surfaces analysées sont nettoyées à l'éthanol et laissées sécher. Les spectres sont acquis de 4000 à 400 cm^{-1} et analysés grâce au logiciel OPUS fourni avec le spectromètre.

II.5.5.3. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique est une méthode de chromatographie permettant une séparation des macromolécules en fonction de leur taille. Ces macromolécules diffusent dans une colonne poreuse, appelée la phase stationnaire, via un solvant, la phase mobile. Le choix de la phase mobile est important car il joue sur la conformation de la macromolécule et donc sa taille.

Plus la molécule est grande et plus elle sera éluée rapidement. En effet les petites molécules passent à travers les pores de la colonne ralentissant leur sortie.

La SEC est réalisée afin de déterminer les masses moyennes macromoléculaires en nombre (M_n), en masse (M_w) et l'indice de polydispersité (PD) de la résine Elium® après dissolution avec les formules II-13, II-14, et II-15.

$$M_n = \frac{\sum(n_i M_i)}{\sum n_i} \quad \text{II-13}$$

$$M_w = \frac{\sum(n_i M_i^2)}{\sum(n_i M_i)} \quad \text{II-14}$$

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{II-15}$$

Les tests sont effectués sur l'appareil Varian 390-LC avec des détecteurs d'indice de réfraction (RI) et de viscosimétrie. Deux colonnes sont utilisées : PLgel 5 microns et Mixed-D 300 x 7,5 mm². L'éluant est le tétrahydrofurane (THF) et le débit est de 1 mL/min. La température des colonnes est de 30°C. Les échantillons d'Elium® vierge et recyclé sont broyés puis dissous dans du THF à hauteur de 10 mg pour 1 mL de solvant et 0,05% de toluène. Après une demi-journée et sous ultrasons, les échantillons sont dissous. Un seul test est réalisé pour chaque échantillon.

Chapitre III : Influence de la durabilité sur les propriétés thermomécaniques et structurales des composites thermoplastiques

III. 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la durabilité des composites Elium®/verre et Elium®/basalte dans différentes conditions d'exposition. La durabilité des matériaux est un volet important dans cette thèse au vu de l'application visée pour ces matériaux semi-structuraux. En effet, ces derniers seront exposés à l'environnement et donc aux changements climatiques tels que la température, l'humidité ou encore le rayonnement solaire. C'est pourquoi il est intéressant d'analyser l'effet d'un vieillissement naturel sur les matériaux composites de l'étude. De même, la durée d'une thèse n'est pas représentative d'une application longue durée, il est nécessaire d'étudier également le comportement des composites face à un vieillissement artificiel accéléré dans des conditions hygrothermiques (humidité relative et température) et UV.

III. 2. Influence d'un vieillissement hygrothermique sur les propriétés des composites

Les composites Elium®/verre et Elium®/basalte sont soumis à un vieillissement artificiel en conditions hygrothermiques, c'est-à-dire en présence de température et d'humidité relative selon les conditions décrites dans le chapitre II en section II.3.2.1. Au cours du vieillissement, les grandeurs suivantes seront suivies : aspect des éprouvettes, prise de masse et propriétés mécaniques (en traction uniaxiale et flexion poutre courte) et thermomécaniques (DMA).

III.2.1. Influence d'un vieillissement hygrothermique sur l'aspect visuel et structurel des composites

III.2.1.1. Aspect visuel des composites

Visuellement après le vieillissement hygrothermique aucun changement visuel n'est observé que ce soit en termes de couleur ou d'aspect ou de rugosité (Figure III-1).

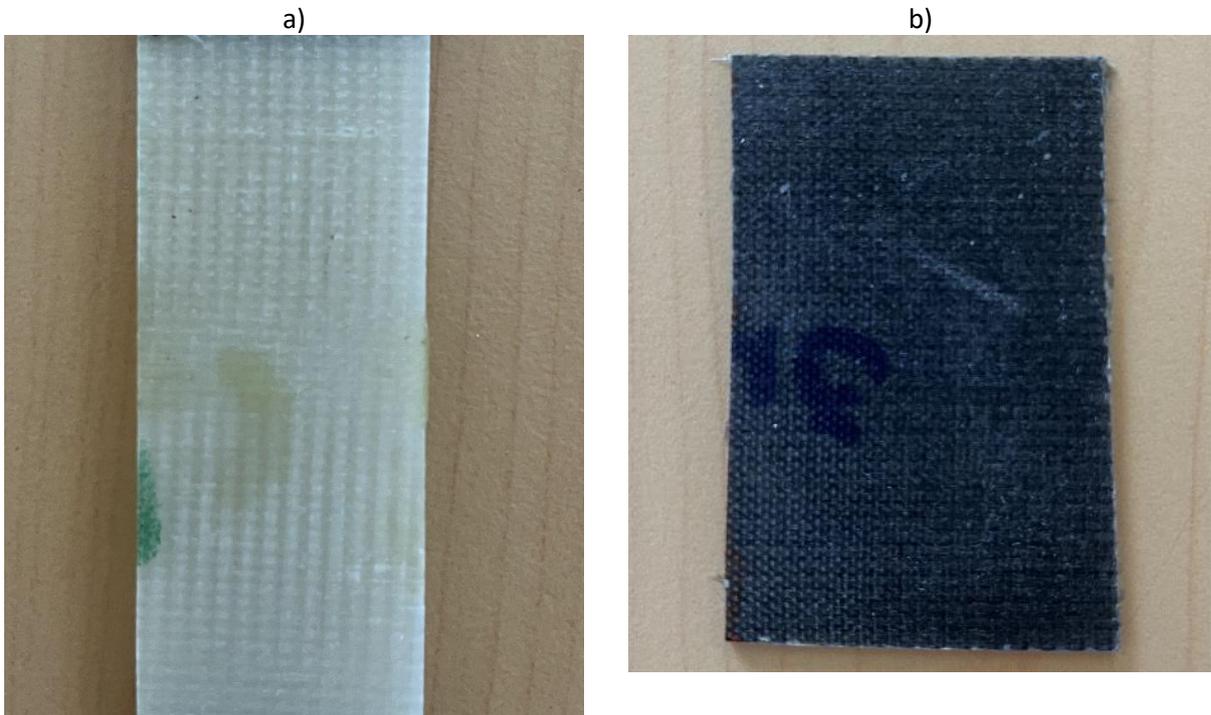


Figure III-1 : Photographie des composites a) Elium®/verre et Elium®/basalte après vieillissement hygrothermique

III.2.1.2. Observations microscopiques

Des observations microscopiques ont été effectuées sur les composites après la durée d'exposition hygrothermique et après séchage en surface et en tranche pour vérifier la qualité d'adhésion fibres/matrice.

Sur la Figure III-2-a, la surface du composite Elium® /verre un motif se répète où de la résine est visible (flèches rouges). Dans le cas composite Elium®/basalte (du Figure III-2-b) cela est moins marqué voire pas du tout.

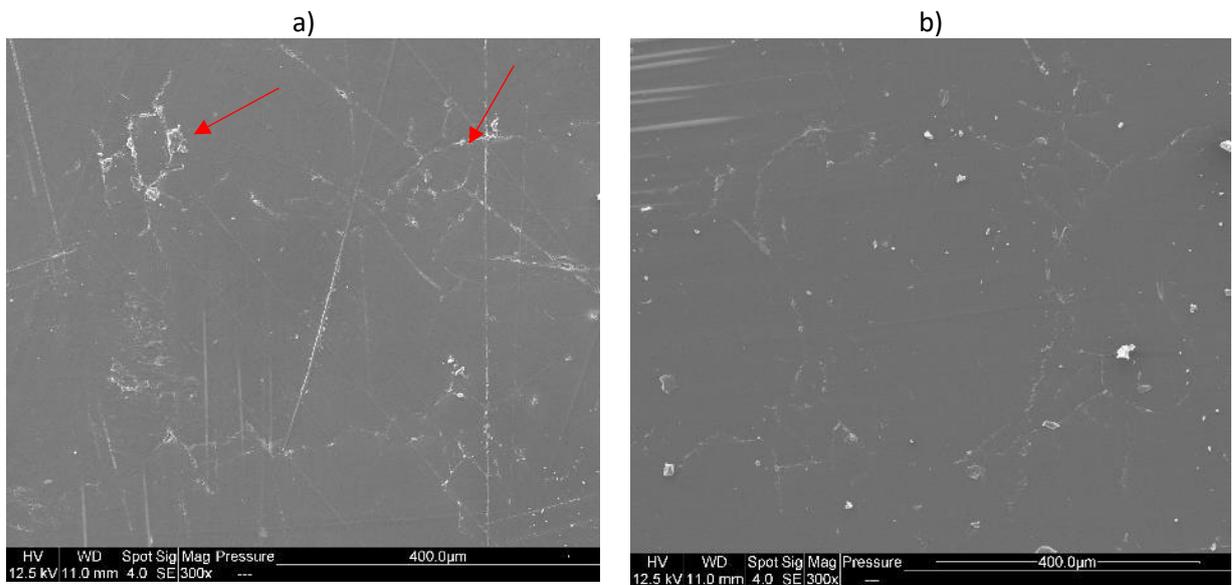


Figure III-2 : Image MEB en surface des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte après vieillissement hygrothermique

Après séchage, (Figure III-3) cela est moins marqué notamment dans le cas du basalte où la surface est intacte.

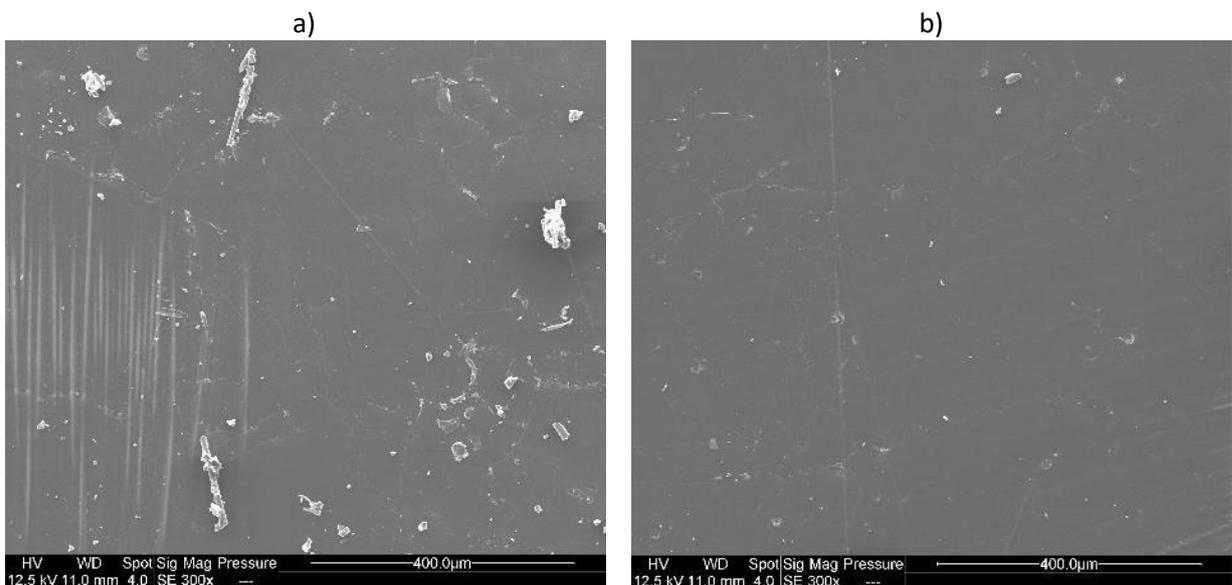


Figure III-3 : Image MEB en surface des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte après séchage

Il n'y a pas de décohésion entre la fibre et la matrice après vieillissement hygrothermique (Figure III-4) et même après la phase de séchage (Figure III-5).

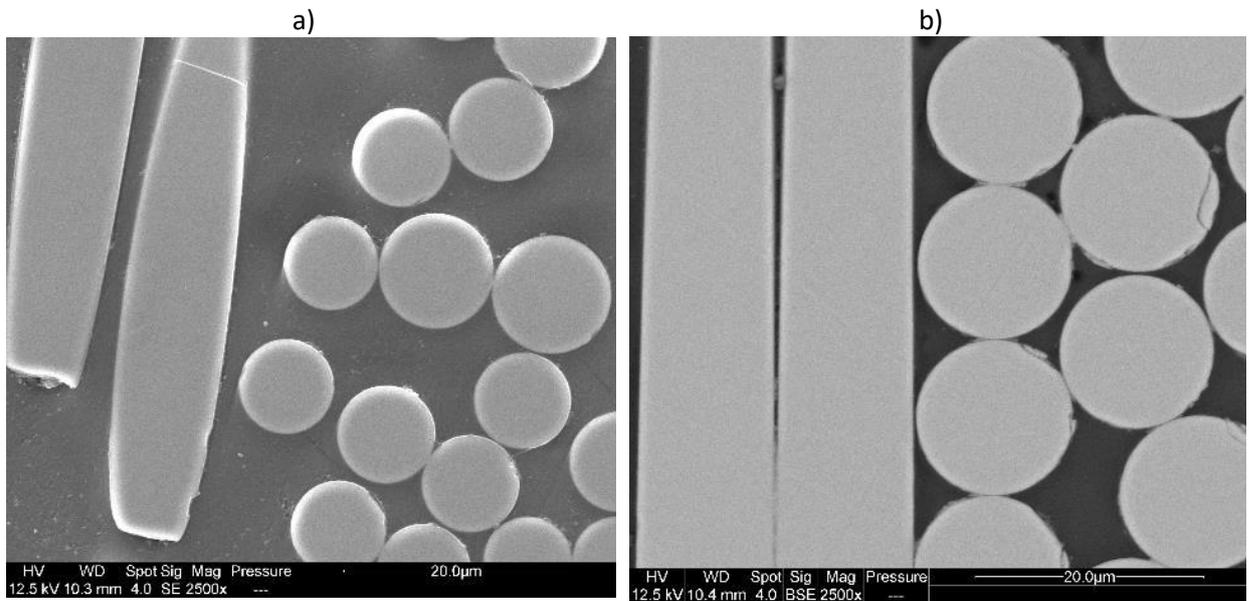


Figure III-4 : Images MEB composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte après vieillissement hygrothermique

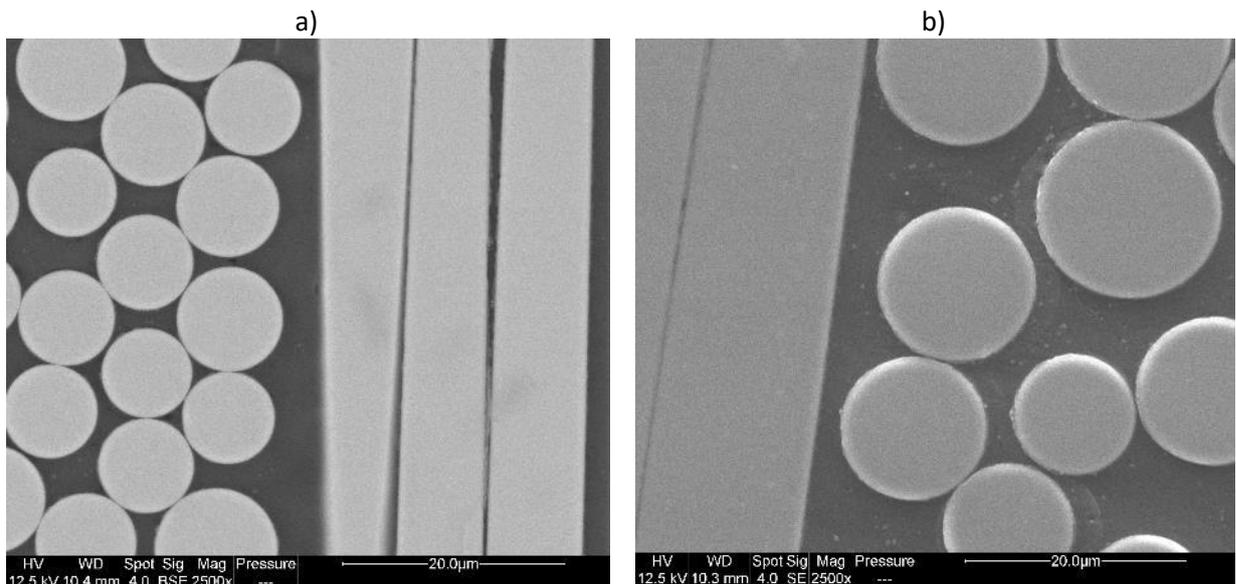


Figure III-5 : Images MEB composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte après séchage

III.2.2. Prise de masse des composites

Les composites Elium®/verre et Elium®/basalte sont pesés avant vieillissement puis à différentes durées de vieillissement en conditions hygrothermiques.

La Figure III-6 présente l'évolution de la teneur en eau des deux composites en fonction de la racine carrée du temps de vieillissement. Le comportement observé est également modélisé par le modèle de Fick présenté dans le chapitre I section I.4.1.1.

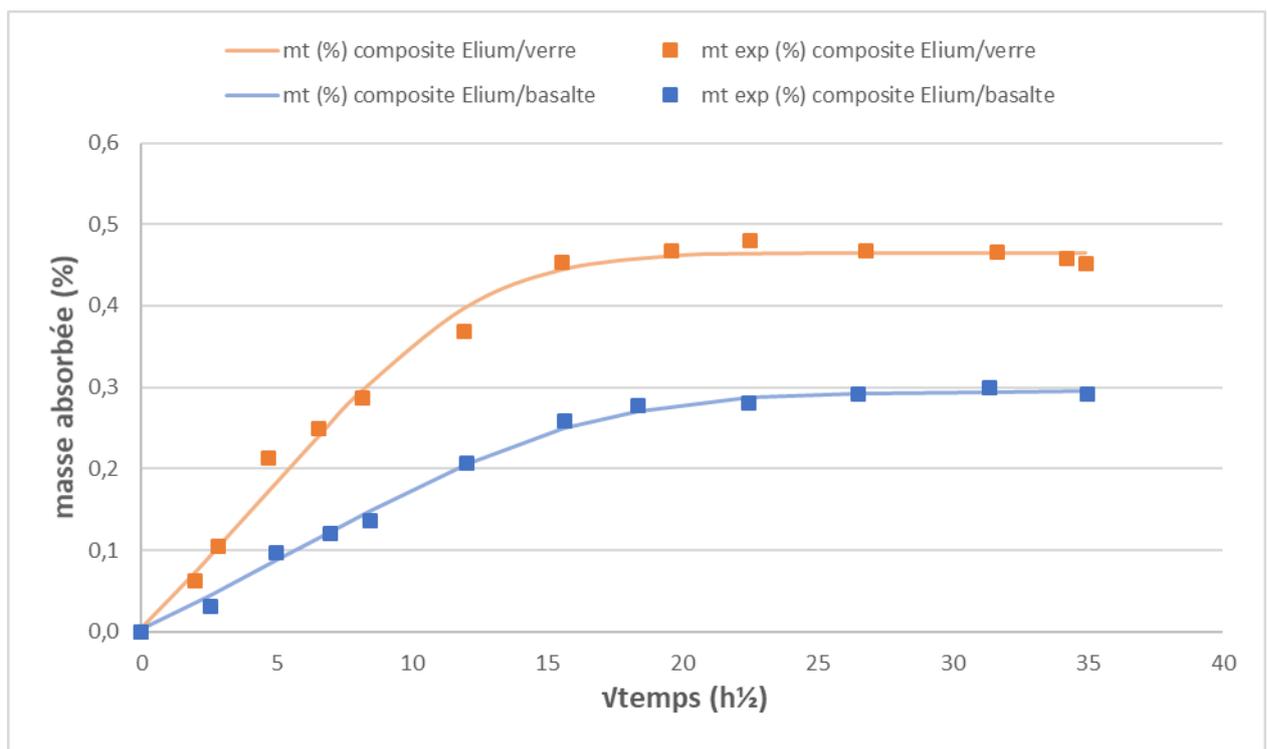


Figure III-6 : Evolution de la teneur en eau des composites Elium®/verre et Elium®/basalte vieilliss en conditions hygrothermiques : expérience (points) et modélisation selon le modèle de Fick (ligne)

L'allure de courbe est identique pour les deux composites et se caractérise par deux parties distinctes. Dans la première partie, la teneur en eau augmente linéairement jusqu'à atteindre dans la deuxième partie un palier correspondant à la saturation en eau du composite. Ce comportement s'apparente à celui du modèle de diffusion le plus connu à savoir le modèle de Fick qui a été décrit dans le chapitre I section I.4.1.1. Le coefficient de diffusion D et la masse à saturation m_{∞} issus du modèle sont présentés dans le Tableau III-1.

Les résultats montrent que la cinétique d'absorption du composite Elium®/verre est plus rapide ($D=1,10 \text{ mm}^2/\text{s}$) que celle du composite Elium®/basalte ($D=0,54 \text{ mm}^2/\text{s}$). Par ailleurs, la masse d'eau à saturation est 38% plus élevée ($m_{\infty}=0,49\%$) pour le composite Elium®/verre que pour le composite Elium®/basalte ($m_{\infty}=0,29\%$).

Tableau III-1 Masses à saturation et coefficients de diffusion des composites Elium®/verre et Elium®/basalte vieilliss en conditions hygrothermiques d'après le modèle de Fick

Composites	Elium®/Verre	Elium®/Basalte
$D \text{ (mm}^2/\text{s)}$	1,10	0,54
m_{∞}	0,47	0,29

Pour des temps courts d'exposition à l'eau, une plastification réversible apparaît tandis que pour des temps longs, des gonflements et des fissures peuvent être mis en évidence. Ces phénomènes s'expliquent à la fois par l'affinité de la matrice vis-à-vis de l'eau c'est-à-dire son hydrophilie, et par la vitesse de pénétration de l'eau c'est-à-dire la diffusion. Ces deux phénomènes, plastification et diffusion, sont donc étudiés ci-après.

La résine Elium® présente une composition proche de celle du PMMA et est donc un polymère hydrophile. Cette hydrophilie peut être expliquée par l'existence d'interactions spécifiques entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polymère, c'est-à-dire les groupes carbonyles de la résine Elium®. Le taux de renfort au sein des deux composites n'est cependant pas équivalent. Le composite Elium®/verre présente en effet un taux massique de renfort de $65,0 \pm 0,4\%$ contre $71,0 \pm 0,3\%$ pour le composite Elium®/basalte. Cela signifie que le composite Elium®/verre est potentiellement plus sensible à l'eau que le composite Elium®/basalte.

Pour confirmer cette hypothèse, un séchage des composites vieillissés à 30°C pendant 20 jours est réalisé à l'issue duquel la masse des composites est mesurée. Les résultats sont présentés dans la Figure III-7.

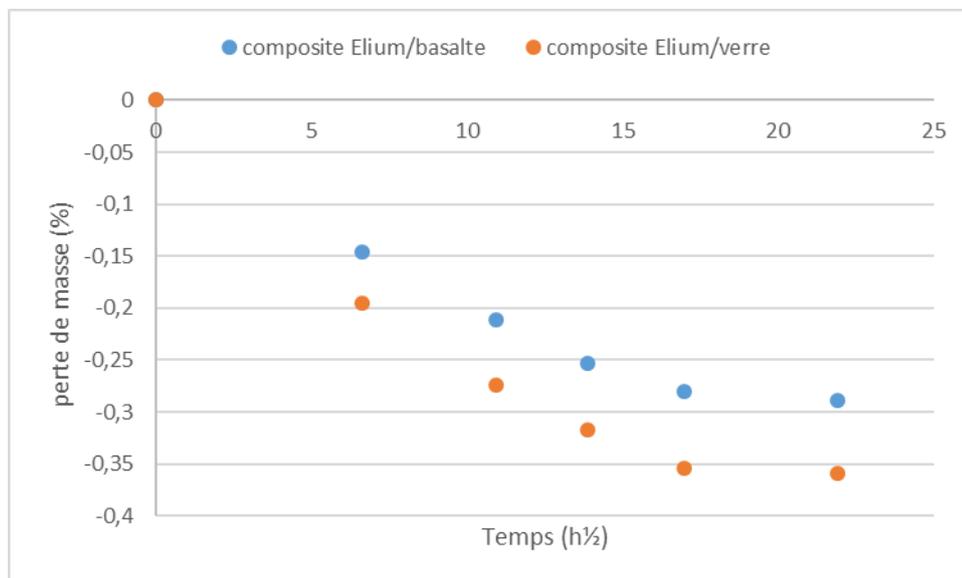


Figure III-7 : Evolution de la teneur en eau des composites Elium®/verre et Elium®/basalte séchés à 30°C pendant 20 jours après vieillissement hygrothermique

Il apparaît qu'entre les composites Elium®/basalte et Elium®/verre, le phénomène de désorption de l'eau est différent. La quantité d'eau désorbée du composite Elium®/verre est plus élevée en lien avec sa plus grande hydrophilie liée en particulier à un taux de renfort plus faible que le composite Elium®/basalte. L'allure de perte de masse entre les deux composites semble équivalente et se stabilise après 20 jours à 30°C. Le composite Elium®/verre présente une cinétique plus rapide au vu de la pente de courbe plus élevée.

La diffusion est quant à elle fonction de la morphologie, de la mobilité moléculaire et du volume libre du polymère. La plus forte sensibilité à l'eau du composite Elium®/verre pourrait donc s'expliquer par la présence de vides liée :

- soit à des défauts d'imprégnation des tissus de verre lors de l'infusion, eux-mêmes potentiellement liés à une mauvaise interaction fibre/matrice,
- soit à un réseau macromoléculaire présentant des différences de mobilité moléculaire.

III.2.3. Etude de l'évolution des propriétés thermomécaniques des composites au cours du vieillissement en conditions hygrothermiques

Une analyse mécanique dynamique des composites Elium®/basalte et Elium®/verre a été menée sur les composites à l'état initial, mais également après vieillissement et après séchage à l'étuve pendant 20 jours à 30°C. Le but de cette étude est de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement mis en jeu.

La Figure III-8 présente les courbes d'évolution du module de conservation en fonction de la température des composites Elium®/verre et Elium®/basalte et les modules de conservation à l'état vitreux (à 40°C) et caoutchoutique (à 160°C) respectivement, à l'état initial, après vieillissement en conditions hygrothermiques et après séchage pendant 20 jours à 30°C.

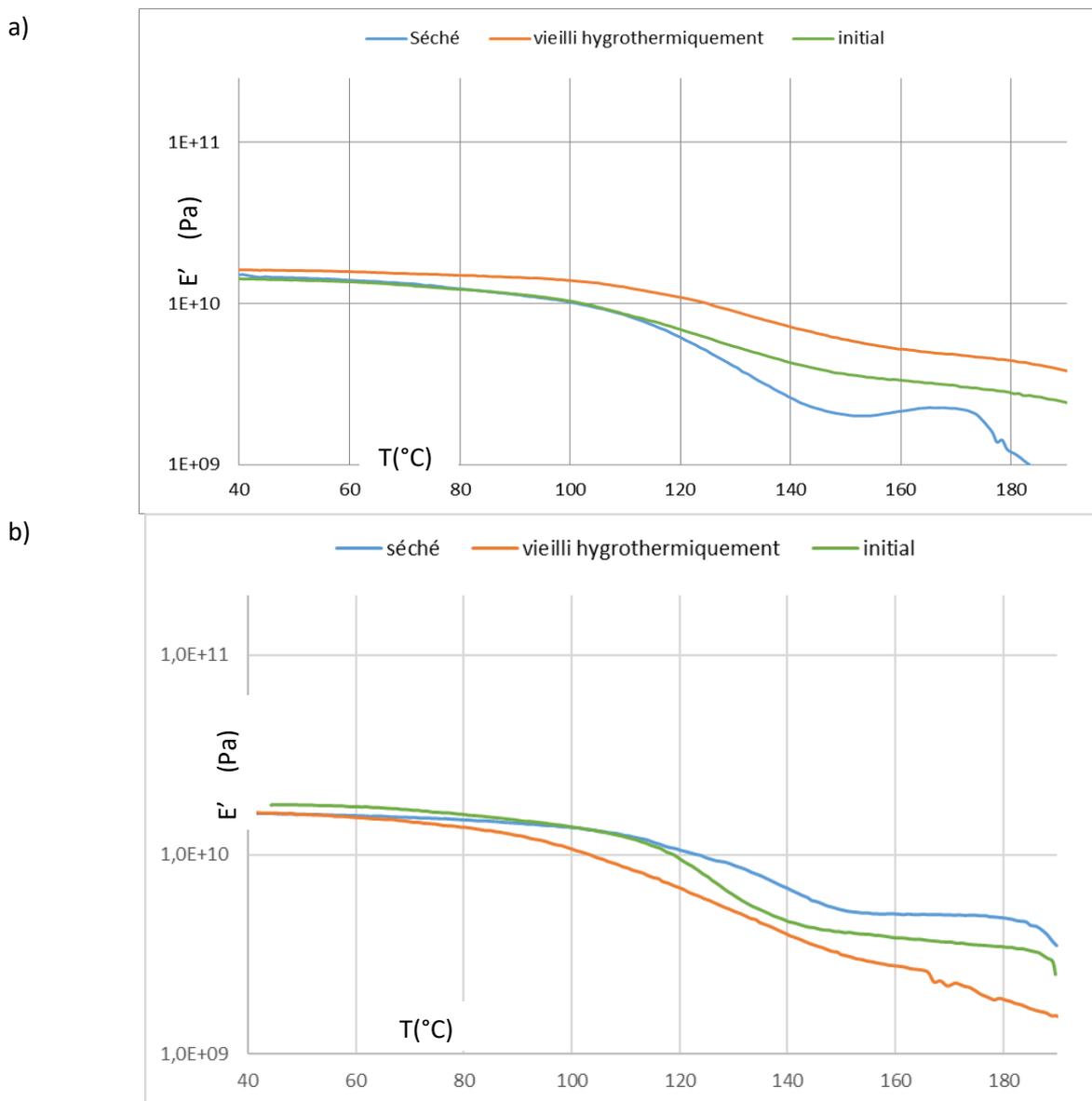


Figure III-8 : Modules de conservation a) pour le composite Elium®/verre et b) pour le composite Elium®/basalte à l'état initial, après vieillissement hygrothermique et séché

Dans un premier temps, les résultats montrent que les modules de conservation à l'état vitreux et caoutchoutique restent globalement plus faibles dans le cas du composite Elium®/verre par rapport au composite Elium®/basalte. Ce résultat sera conforté dans la section suivante sur les propriétés mécaniques en traction uniaxiale.

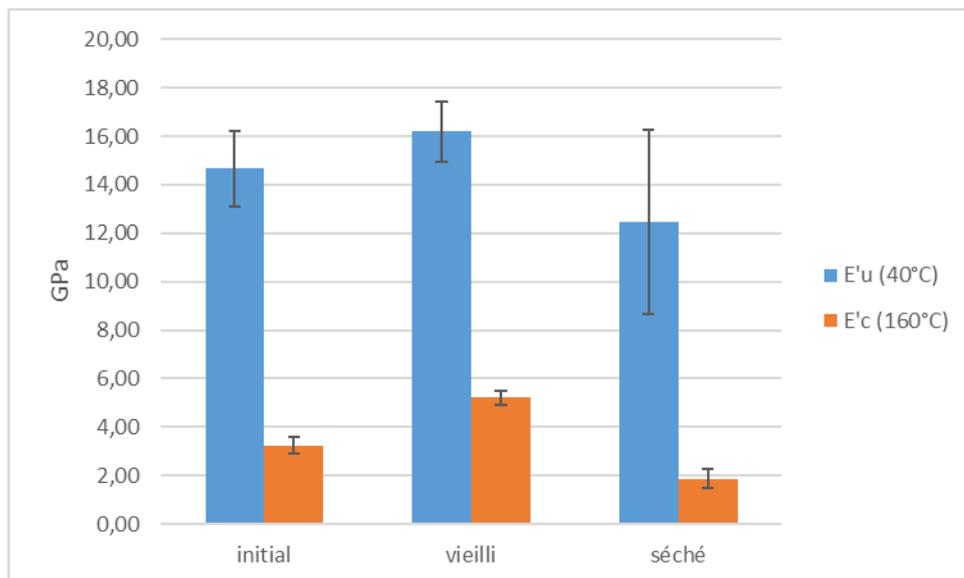
Dans un second temps, il est également mis en évidence que pour le composite Elium®/basalte, le module vitreux évolue très peu entre le composite initial, vieilli et séché. Par contre, dans le cas du composite Elium®/verre, le module vitreux varie. Il augmente de 10% après vieillissement hygrothermique et diminue de 15% après séchage par rapport au composite initial. Toutefois, il apparaît un écart type élevé rendant difficile la proposition d'hypothèses.

Enfin, concernant le module caoutchoutique, la variation est inverse entre les composites Elium®/basalte et Elium®/verre. En effet dans le cas du composite Elium®/verre, il augmente de 61% après vieillissement et diminue de 42% après séchage. Dans le cas du composite Elium®/basalte, il diminue de 34% après vieillissement et augmente de 26% après séchage.

D'une manière générale, l'augmentation du module caoutchoutique après vieillissement peut être liée à la formation d'obstacles à l'écoulement des chaînes macromoléculaires comme une densité de réticulation ou un taux de cristallinité plus important, alors que sa diminution peut être liée à la présence de chaînes plus courtes et donc d'un phénomène de dégradation. Il semblerait donc que les mécanismes induits par le vieillissement hygrothermique soient différents entre les composites Elium®/basalte et Elium®/verre, ce qui a déjà été supposé dans la section précédente par les mesures de prise de masse. Ces dernières avaient en effet révélé une plus grande sensibilité à l'eau du composite Elium®/verre par rapport au composite Elium®/basalte. La plus grande quantité d'eau absorbée du composite Elium®/verre pourrait donc conduire à un plus grand nombre de rupture de chaînes par hydrolyse. Toutefois, il semblerait qu'au-delà d'un certain taux de rupture de chaînes, la température puisse induire une chimie-cristallisation et/ou réticulation chimique et donc une augmentation du module caoutchoutique après vieillissement.

En ce qui concerne l'évolution du module caoutchoutique après séchage, il semblerait également lié à l'ambivalence des phénomènes, d'une part de rupture de chaînes, et d'autre part de chimie-cristallisation ou réticulation induit par la présence de chaînes plus courtes.

a)



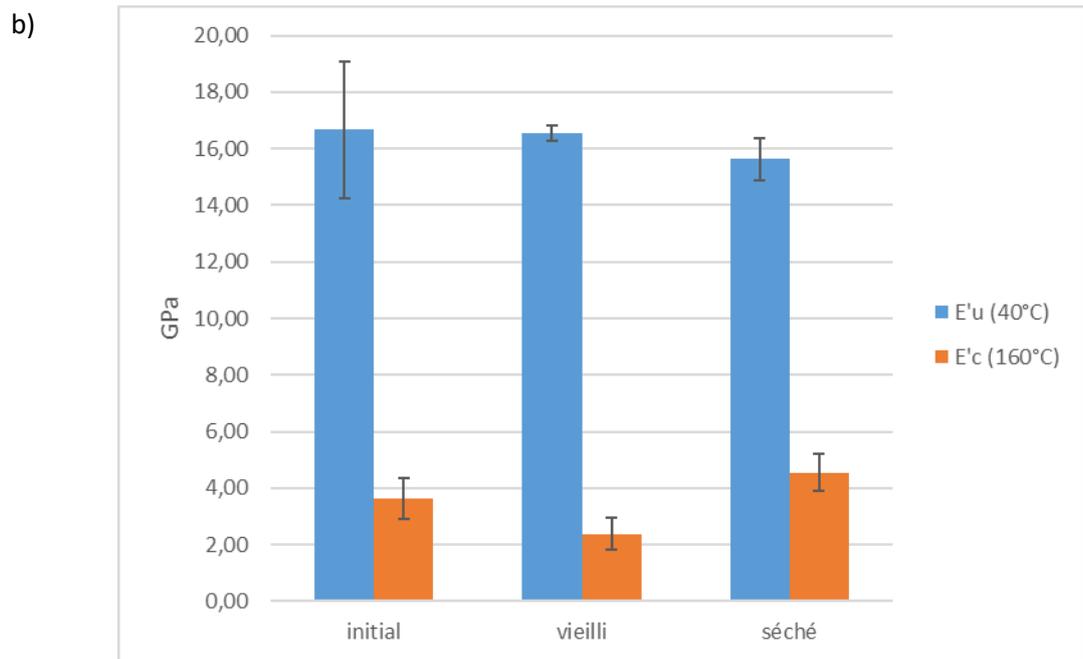


Figure III-9 : Comparaison des modules de conservation à l'état vitreux et caoutchoutique a) du composite Elium®/verre et b) composite Elium®/basalte à l'état initial, après vieillissement hygrothermique et séché

L'évolution du facteur d'amortissement en fonction de la température des composites Elium®/verre et Elium®/basalte est représentée en Figure III-10.

Dans le cas du composite Elium®/basalte, il est observé que la température de la relaxation principale $T\alpha$ associée à la transition vitreuse (T_g) se déplace vers les plus hautes températures après vieillissement hygrothermique et après séchage. En effet, $T\alpha$ passe de $135 \pm 1^\circ\text{C}$ à l'état initial, à $145 \pm 0^\circ\text{C}$ après vieillissement hygrothermique et enfin $147 \pm 0^\circ\text{C}$ après séchage. Dans le cas du composite Elium®/verre, la position de la relaxation principale semble inchangée à 140°C .

En ce qui concerne l'amortissement, il est observé que celui-ci n'est pas modifié avec une valeur de $0,35 \pm 0,02$ dans le cas du composite Elium®/basalte. Cependant, un épaulement apparaît à environ 120°C après vieillissement. Par contre, dans le cas du composite Elium®/verre l'amortissement diminue de manière significative après vieillissement de $0,23 \pm 0,02$ à $0,19 \pm 0,02$ sans apparition d'épaulement et augmente à $0,33 \pm 0,02$ après séchage.

Comme précédemment, il apparaît que l'effet du vieillissement hygrothermique sur la microstructure est différent pour les deux composites de l'étude.

Après vieillissement hygrothermique, deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'apparition d'un épaulement dans le cas du composite Elium®/basalte. Cet épaulement peut être lié à la présence de clusters d'eau qui augmentent localement la mobilité moléculaire de certaines chaînes macromoléculaires. Mais on peut également supposer la présence d'une phase avec des chaînes dont la mise en mouvement est plus aisée, comme une phase ayant subi des ruptures de chaînes ayant localement détruit la structure tridimensionnelle du réseau macromoléculaire. Cet épaulement pourrait être absent dans le cas du composite Elium®/verre car le phénomène de rupture de chaînes et d'absorption d'eau est plus généralisé en raison de la plus grande hydrophilie de ce composite. La diminution de l'amortissement après vieillissement reste cependant difficile à interpréter.

Après séchage du composite Elium®/basalte, l'épaulement disparaît favorisant l'hypothèse de la présence de zones locales à mobilité accrue des chaînes en raison de la présence de clusters d'eau. Ceci conduit un décalage vers les hautes températures. Dans le cas du composite Elium®/verre, l'augmentation très significative après séchage peut être liée à la présence de chaînes macromoléculaires plus courtes et à la destruction du réseau hyper branché rendant la mobilité plus facile.

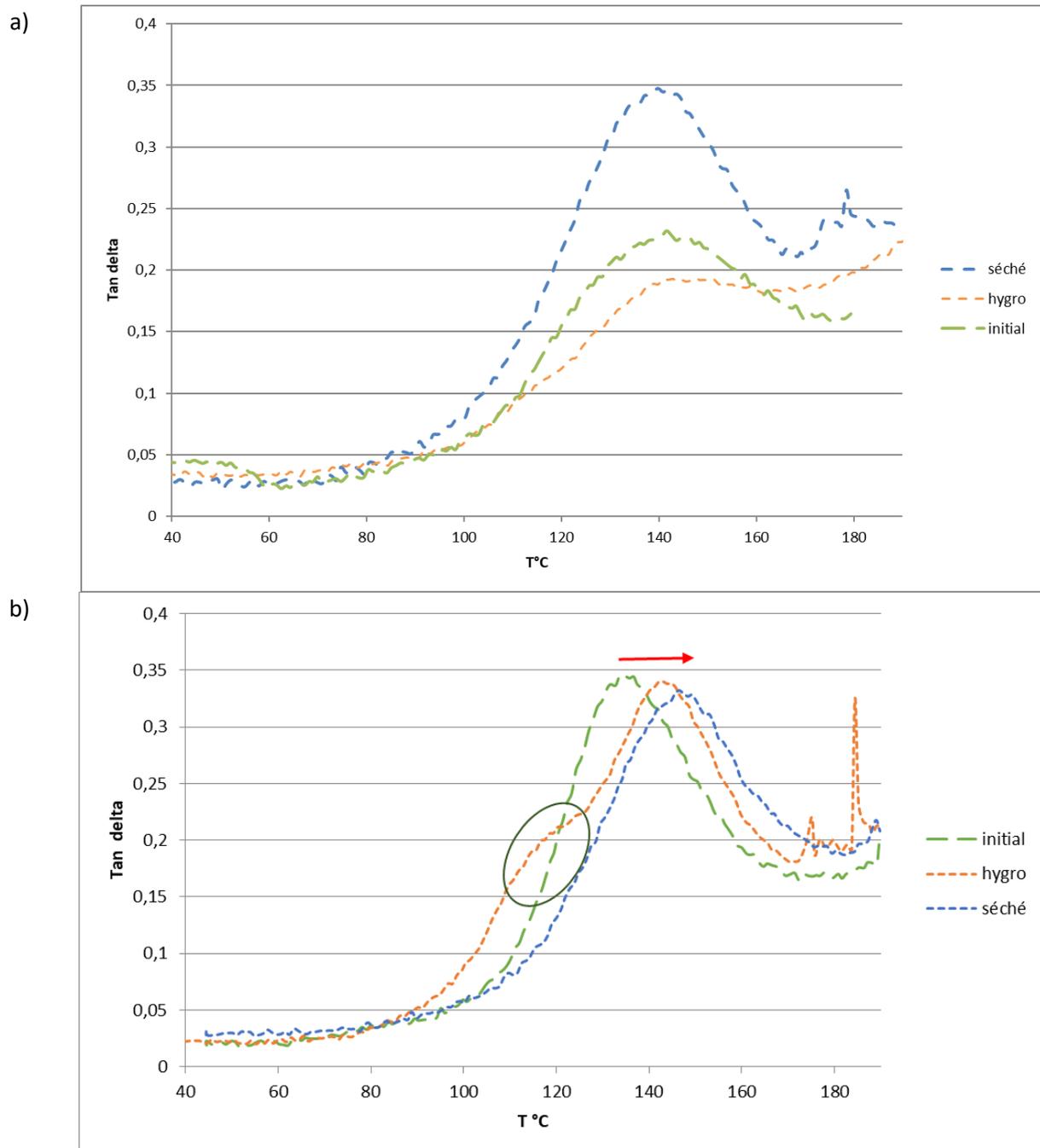


Figure III-10 : Facteur d'amortissement a) du composite Elium®/verre et b) du composite Elium®/basalte à l'état initial (vert), après l'essai de durabilité en condition hygrothermique (orange) et une fois séché (bleu)

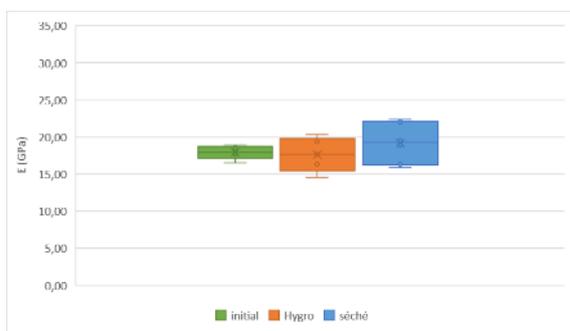
III.2.4. Etude de l'évolution des propriétés mécaniques des composites au cours du vieillissement en conditions hygrothermiques

III.2.4.1. Traction uni-axiale

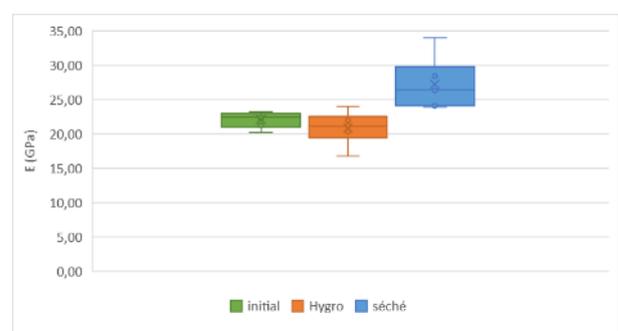
Des tests de traction uni-axiale sont effectués afin de comparer les propriétés mécaniques après vieillissement hygrothermique et après une phase de séchage. Les résultats sont présentés sur la Figure III-11 et la Figure III-12. A l'état initial, le composite Elium[®]/verre présente des propriétés en traction inférieures au composite Elium[®]/basalte en termes de module d'Young. Ce résultat a également été observé à l'issue des essais de DMA (paragraphe précédent). La même tendance est observée en termes de contrainte à la rupture. Ce résultat peut être lié à la différence de taux de renfort entre les deux composites ($65 \pm 0,44\%$ et $71 \pm 0,27\%$ pour les composites Elium[®]/verre et Elium[®]/basalte respectivement).

Après vieillissement, le module d'Young est stable quel que soit le composite. La même évolution avait été observée en DMA. Quant à la contrainte à rupture, elle diminue après vieillissement hygrothermique en particulier pour le composite Elium[®]/basalte (- 14%) par rapport au composite Elium[®]/verre (- 5%). Ce résultat laisse présager un mauvais transfert des contraintes au niveau de l'interface fibre/matrice après vieillissement en raison de décohésions interfaciales.

Après séchage, les résultats mettent en évidence une augmentation du module d'Young au-delà du module à l'état initial (+ 7% et +23% pour les composites Elium[®]/verre et Elium[®]/basalte respectivement) et de la contrainte à la rupture au même niveau qu'à l'état initial avec une tendance à l'augmentation de la dispersité. Il semblerait que le vieillissement n'induit pas d'endommagement et que seule un phénomène réversible de plastification par l'eau ait lieu. Toutefois, si ce phénomène a été mis en évidence en DMA pour le composite Elium[®]/basalte, il n'en était pas le cas pour le composite Elium[®]/verre.



a)



b)

Figure III-11 : Evolution des modules d'Young à l'état initial, après vieillissement hygrothermique et après séchage a) composite Elium[®]/verre et b) composite Elium[®]/basalte



a)

b)

Figure III-12 : Evolution des contraintes à rupture à l'état initial, après vieillissement hygrothermique et après séchage pour a) composite Elium®/verre et b) composite Elium®/basalte

III.2.4.2. Flexion sur poutre courte

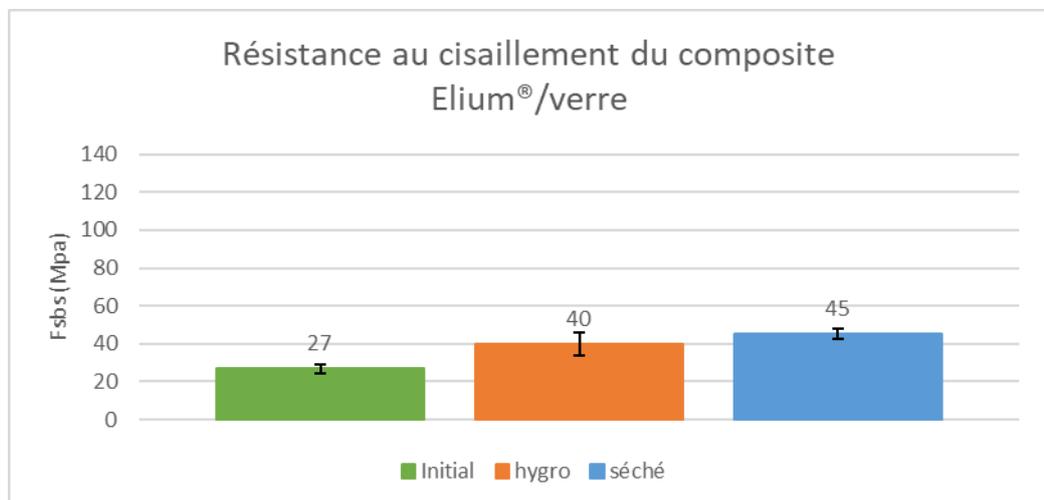
Les essais de flexion sur poutre courte permettent d'évaluer et comparer la résistance au cisaillement des deux composites. Les résultats sont présentés en Figure III-13.

Selon les profils observés et décrits dans la norme, le composite peut présenter une déformation inélastique ou une rupture interlaminaire et donc du cisaillement. Cela est visible par simple observation et confirmé par des clichés MEB.

Concernant le composite Elium®/verre, il n'y a pas de rupture interlaminaire mais seulement une déformation inélastique que cela soit à l'état initial, après vieillissement ou après séchage. La résistance au cisaillement est ainsi calculée à titre indicatif car elle ne respecte pas la norme et ne peut être comparé au composite Elium®/basalte.

Concernant le composite Elium®/basalte, il présente par contre une rupture interlaminaire inélastique que cela soit à l'état initial, après vieillissement ou après séchage. Après vieillissement hygrothermique, une diminution de la résistance au cisaillement est observée et une augmentation de cette dernière pour atteindre après séchage une valeur supérieure à celle de l'état initial. Ce résultat après séchage va dans le sens des résultats en traction uniaxiale.

a)



b)

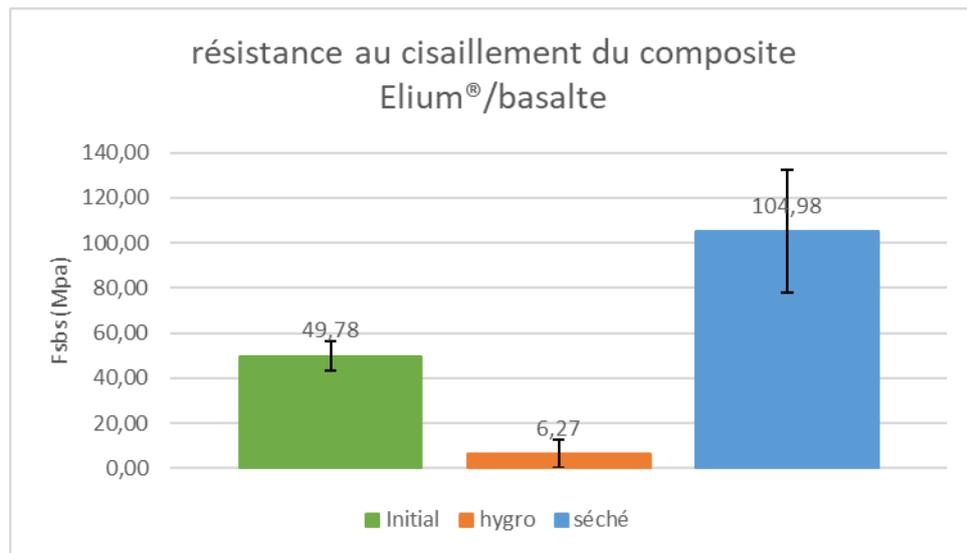


Figure III-13 : Résistance au cisaillement des composites (F_{sbs}) a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte avant et après vieillissement hygrothermique et séchage

III.3. Influence d'un vieillissement UV sur les propriétés des composites

Les composites Elium®/verre et Elium®/basalte sont soumis à un vieillissement artificiel sous UV selon les conditions décrites dans le chapitre II en section II.3.2.2. Au cours du vieillissement, les grandeurs suivantes seront suivies : aspect des éprouvettes et propriétés mécaniques (en traction uniaxiale et flexion poutre courte) et thermomécaniques (DMA).

III.3.1. Influence du vieillissement UV sur l'aspect visuel et structurel des composites

III.3.1.1. Aspect visuel des composites

Dès 2 semaines d'essai, le composite Elium®/verre jaunit. Dans le cas du composite Elium®/basalte aucune coloration n'est observée. Cela peut être dû aux fibres de basalte qui sont noires et donc masquent l'effet de l'UV sur la résine comme montré sur la Figure III-14.

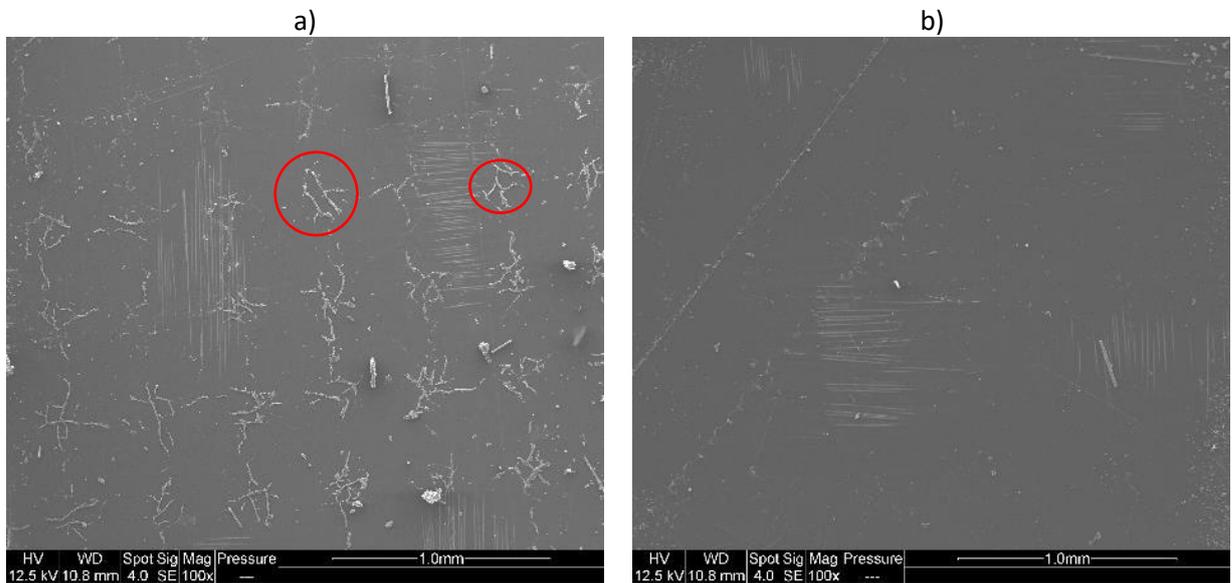


Figure III-14 : Comparaison de la coloration des composites Elium®/verre en haut et Elium®/basalte en bas après 1 mois de vieillissement UV

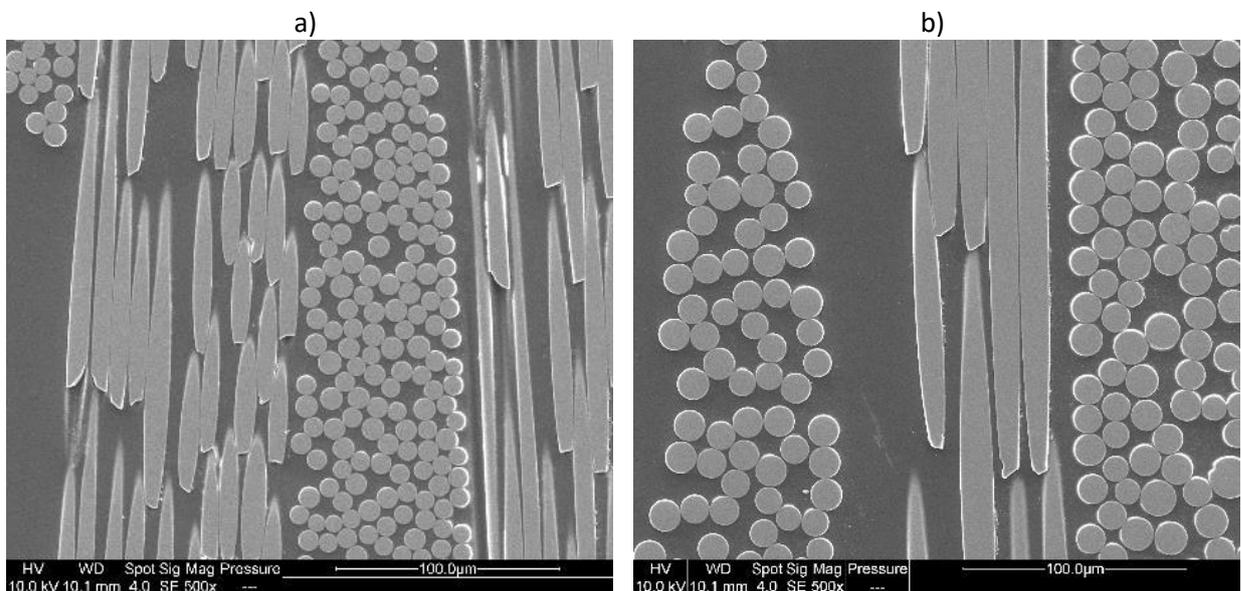
III.3.1.2. Observations microscopiques

Comme précédemment, des observations en surface et en tranche de d'interface fibres/matrice ont été effectués au MEB.

A la surface du composite Elium®/verre, périodiquement à $\approx 0,43$ mm (distance inférieure à la maille du tissu) des résidus de résine semblent être visibles (Figure III-15-a). Ce qui n'est pas le cas du composite Elium®/basalte dont la surface n'est pas endommagée (Figure III-15-b). Le composite Elium®/verre semble être plus sensible à l'effet de l'UV.



A l'interface fibres/matrice, pour les composites l'adhésion est toujours aussi bonne entre les fibres et la matrice même dans le cas du composite Elium®/verre dont la surface était plus endommagée (Figure III-16).



III.3.2. Etude de l'évolution des propriétés thermomécaniques des composites au cours du vieillissement UV

Des essais de DMA ont été réalisés sur les deux composites avant et après l'exposition aux UV.

Sur la Figure III-17, les modules de conservation à l'état vitreux (à 40°C) et caoutchoutique (à 160°C) des deux composites Elium®/verre et Elium®/basalte sont représentés selon le temps d'exposition aux UV.

Quelle que soit la durée d'exposition, le module de conservation du composite Elium®/basalte est supérieur à celui du composite Elium®/verre. Comme précédemment, ce résultat est lié à la différence de taux de renfort.

Après 2 semaines d'exposition, le module vitreux à 40°C du composite Elium®/verre diminue de 7%, celui du composite Elium®/basalte n'étant pas affecté. Après un mois d'exposition, les modules des composites Elium®/basalte et Elium®/verre diminuent de 5% et 21% respectivement. En ce qui concerne les modules caoutchoutiques à 160°C, les variations sont moins marquées. Il semblerait donc que le composite Elium®/verre soit plus sensible aux UV que le composite Elium®/basalte.

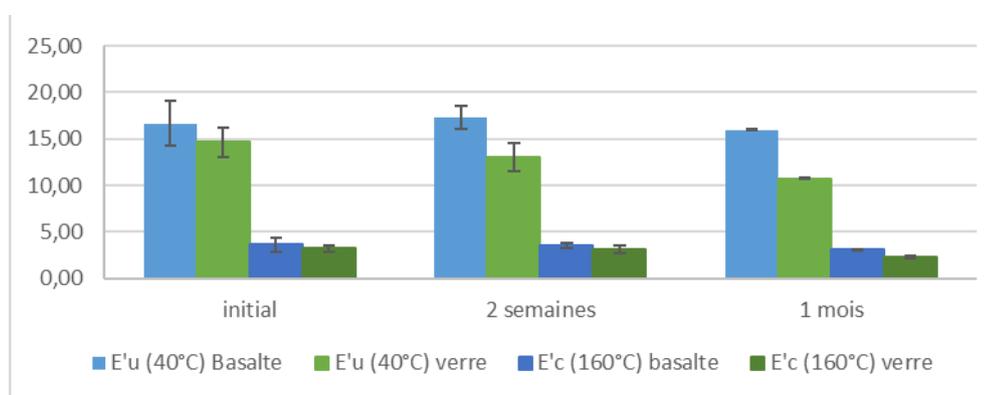


Figure III-17 : Modules de conservation à l'état vitreux (40°C) et caoutchoutique (160°C) des composites Elium®/verre et Elium®/basalte à l'état initial, après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV

Sur la Figure III-18 a et b) sont présentés les facteurs d'amortissement des composites Elium®/verre et Elium®/basalte en fonction de la température et selon le temps d'exposition UV (2 semaines et un mois).

Dans le cas du composite Elium®/verre (Figure III-18-a), la température de la relaxation principale T_{α} associée à la T_g augmente avec le temps d'exposition, soit de $140,9 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$ à l'état initial à $146,8 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$ et $148,2 \pm 1,1^{\circ}\text{C}$ après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV respectivement. Il en est de même pour facteur d'amortissement qui augmente de $0,23 \pm 0,02$ à $0,28 \pm 0,01$ puis $0,33 \pm 0,02$ au cours de l'essai. Il peut également être observé l'apparition progressive d'un épaulement avec le temps d'exposition UV.

Dans le cas du composite Elium®/basalte (Figure III-18-b), l'évolution est différente. Même si la température T_{α} augmente avec la durée d'exposition de $135,0 \pm 1,2^{\circ}\text{C}$ (état initial) à $145,8 \pm 2,4^{\circ}\text{C}$ (2 semaines) et $143,7 \pm 1,4^{\circ}\text{C}$ (un mois) et qu'un épaulement apparaît à 2 semaines d'essais vers les 120°C , l'amortissement diminue avec le temps d'essai de $0,35 \pm 0,02$ à $0,31 \pm 0,04$ et $0,33 \pm 0,02$ après les 2 semaines et 1 mois d'exposition UV respectivement. Ces observations vont dans le sens d'une réduction de la mobilité moléculaire après vieillissement UV, qui peut être lié à un phénomène de photo-réticulation.

Comme dans le cas du vieillissement hygrothermique, il apparait donc que l'effet du vieillissement UV sur la microstructure est différent pour les deux composites de l'étude.

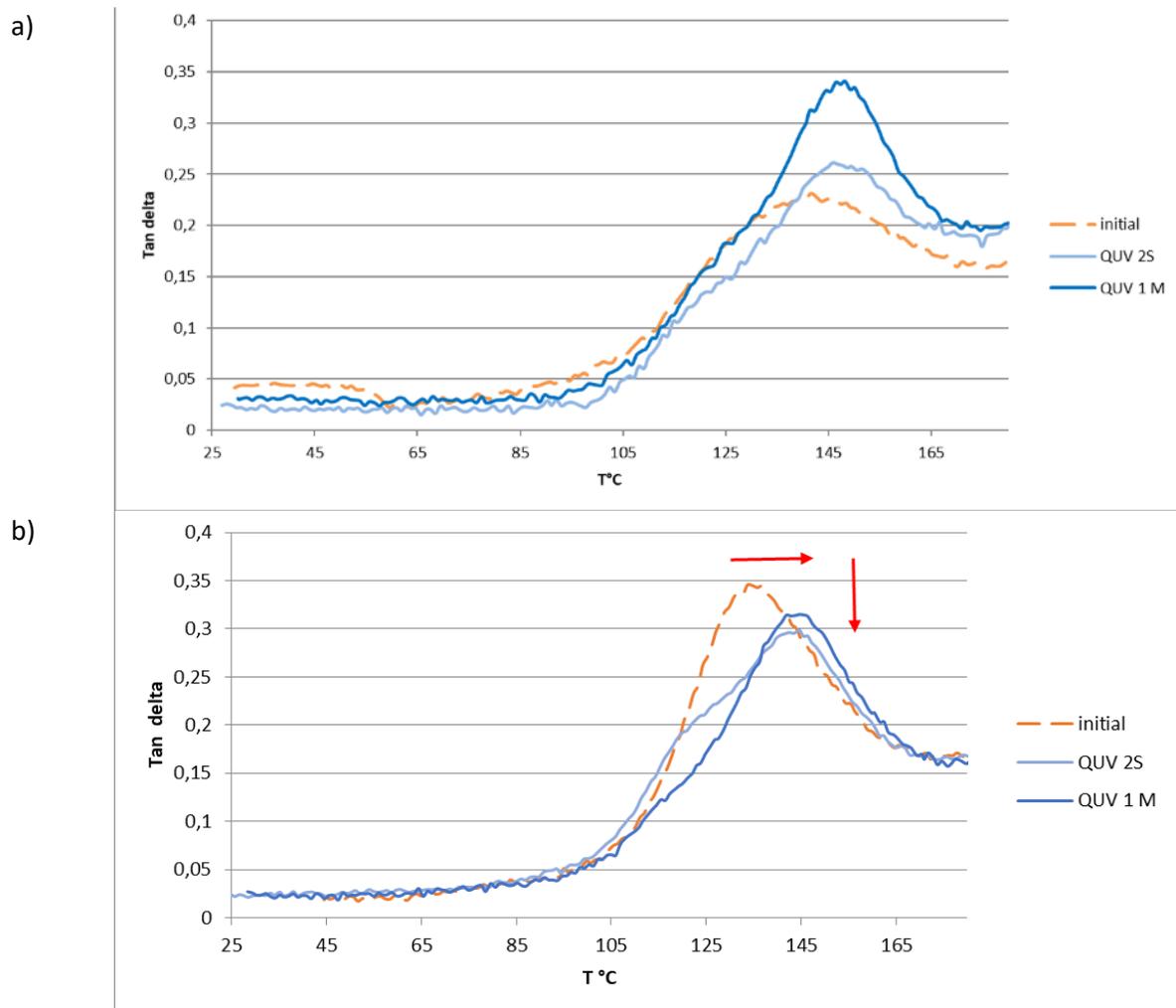


Figure III-18 : Facteur d'amortissement des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte à l'état initial, après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV

III.3.3. Etude de l'évolution des propriétés mécaniques des composites au cours du vieillissement UV

III.3.3.1. Traction uni axiale

Les essais de traction uni axiale sont réalisés sur les composites vieillis et initiaux. Sur la Figure III-19 et la Figure III-20 sont présentés les modules d'Young et contraintes à rupture en traction des composites Elium®/verre et Elium®/basalte à l'état initial et selon la durée d'exposition UV.

Dans le cas du composite Elium®/verre, le module d'Young augmente dès 2 semaines d'exposition UV, avec un module d'environ $18,0 \pm 1,0$ GPa à l'état initial contre environ $24,0 \pm 2,6$ GPa. Au-delà de cette durée, le module ne semble plus évoluer. Quant à la contrainte à rupture, elle augmente au fur et à mesure de l'exposition passant de $298,3 \pm 18,0$ MPa à $431,5 \pm 29,9$ MPa après 2 semaines et $481,3 \pm 15,4$ MPa après 1 mois d'exposition UV.

Le composite Elium®/basalte apparait moins sensible aux UV que le composite Elium®/verre. En effet, le module varie très peu, et reste proche de 22 GPa. En ce qui concerne la contrainte à rupture, elle diminue de $529,7 \pm 23,6$ MPa à $463,4 \pm 53,3$ MPa et $415,8 \pm 32,2$ MPa au bout de 2 semaines et 1 mois d'exposition UV respectivement.

De ces résultats, il apparaît clairement que les mécanismes mis en jeu des composites Elium®/verre et Elium®/basalte sont différents.



a) b)
Figure III-19 : Module d'Young des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte à l'état initial, après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV



a) b)
Figure III-20 : Contrainte à rupture des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte à l'état initial, après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV

III.3.3.2. Flexion sur poutre courte

Les essais de flexion sur poutre courte sont menés sur les composites avant et après vieillissement UV. Sur la Figure III-22 sont présentés la résistance au cisaillement des composites Elium®/verre et Elium®/basalte à l'état initial, au bout de 2 semaines et 1 mois d'exposition UV.

Il est important de noter que lors de l'essai aucune rupture interlaminaire n'est observée pour les deux composites. Aussi, il semblerait qu'au début de l'essai, les premières couches de tissu se « rompent ». Cela s'entend lors des premières secondes de l'essai et est visible sur les courbes par des petites oscillations comme celles présentes en Figure III-21. Ces oscillations sont marquées sur les essais effectués après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV mais pas à l'état initial.

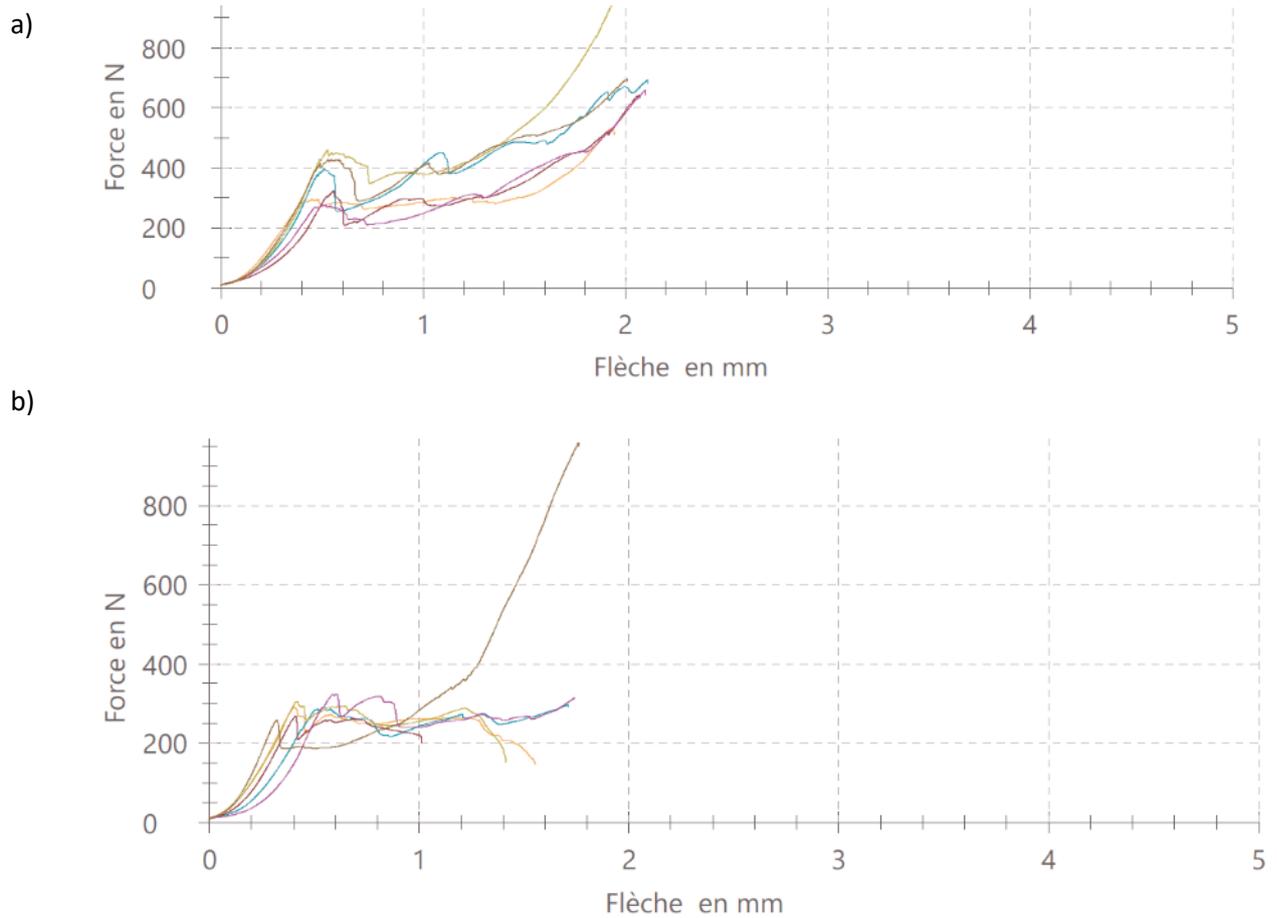
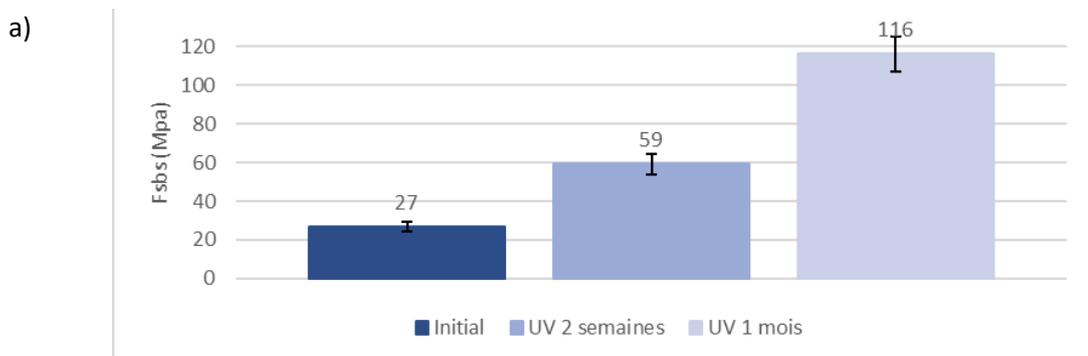


Figure III-21 : Evolution de la force en fonction de la flèche lors de l'essai de flexion sur poutre courte pour le composite Elium®/verre et Elium®/basalte au bout de 2 semaines d'exposition UV

La résistance au cisaillement est donc calculée pour les deux composites à 2 semaines et 1 mois de vieillissement UV et est présentée en Figure III-22.

Dans le cas du composite Elium®/verre, la résistance au cisaillement augmente de 118 % et 330% après 2 semaines et 1 mois de vieillissement UV respectivement. Pour le composite Elium®/basalte, l'inverse est constaté. Elle diminue de 50% au bout de 2 semaines et 38% après 1 mois d'exposition UV. Une nouvelle fois les deux composites répondent différemment à une même exposition.



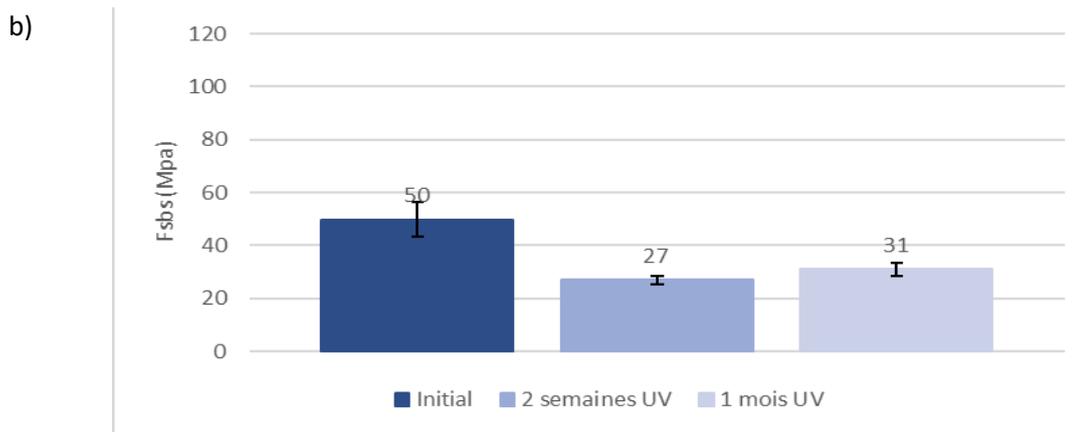


Figure III-22 : Résistance au cisaillement des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte à l'état initial, après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV

III.3.4. Compréhension des mécanismes de dégradation UV des composites

Les résultats précédents ont clairement mis en évidence un impact différent du vieillissement UV sur les composites Elium®/verre et Elium®/basalte.

Les essais mécaniques ont mis en évidence une augmentation de 25% du module de traction, de 38% de la contrainte à rupture en traction et de 330% de la résistance au cisaillement interlaminaire du composite Elium®/basalte. A l'opposé dans le cas du composite Elium®/verre le module évolue peu, la contrainte à rupture en traction diminue de 21% ainsi que le cisaillement interlaminaire de 38-50%. Il est à noter que les essais de DMA ne vont pas forcément dans le même sens que les essais mécaniques. Toutefois, il a été supposé que la plus grande sensibilité aux UV du composite Elium®/verre pourrait s'expliquer par la différence de couleur des renforts et donc d'absorption de la chaleur.

Afin de comprendre les mécanismes de photo-oxydation des deux composites, une analyse par spectroscopie infrarouge a été menée. Les spectres sont présentés en Figure III-23 et Figure III-24 et avec des zooms successifs sur les plages de longueurs d'onde d'intérêt. Un échantillon de résine Elium® a également été vieilli dans les mêmes conditions. Les spectres avant et après vieillissement sont présentés en Figure III-25.

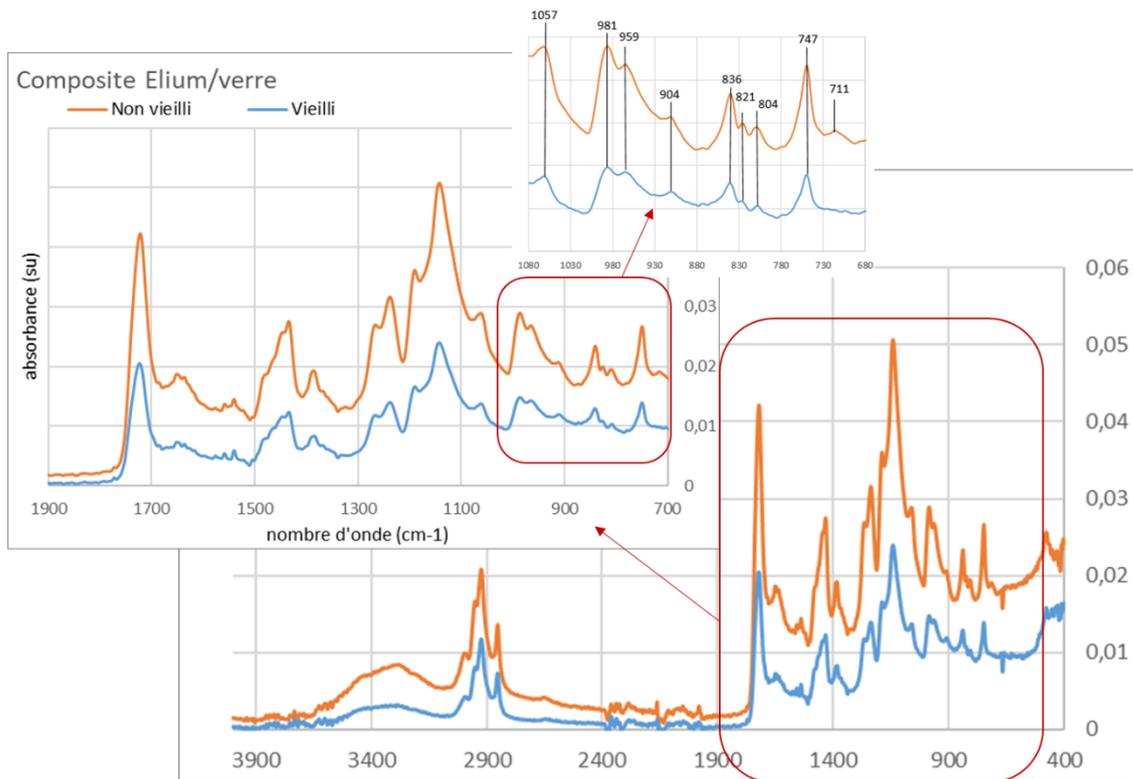


Figure III-23 : Comparaison par spectroscopie infrarouge des composites Elium®/verre non vieillis et vieillis sous UV pendant un mois

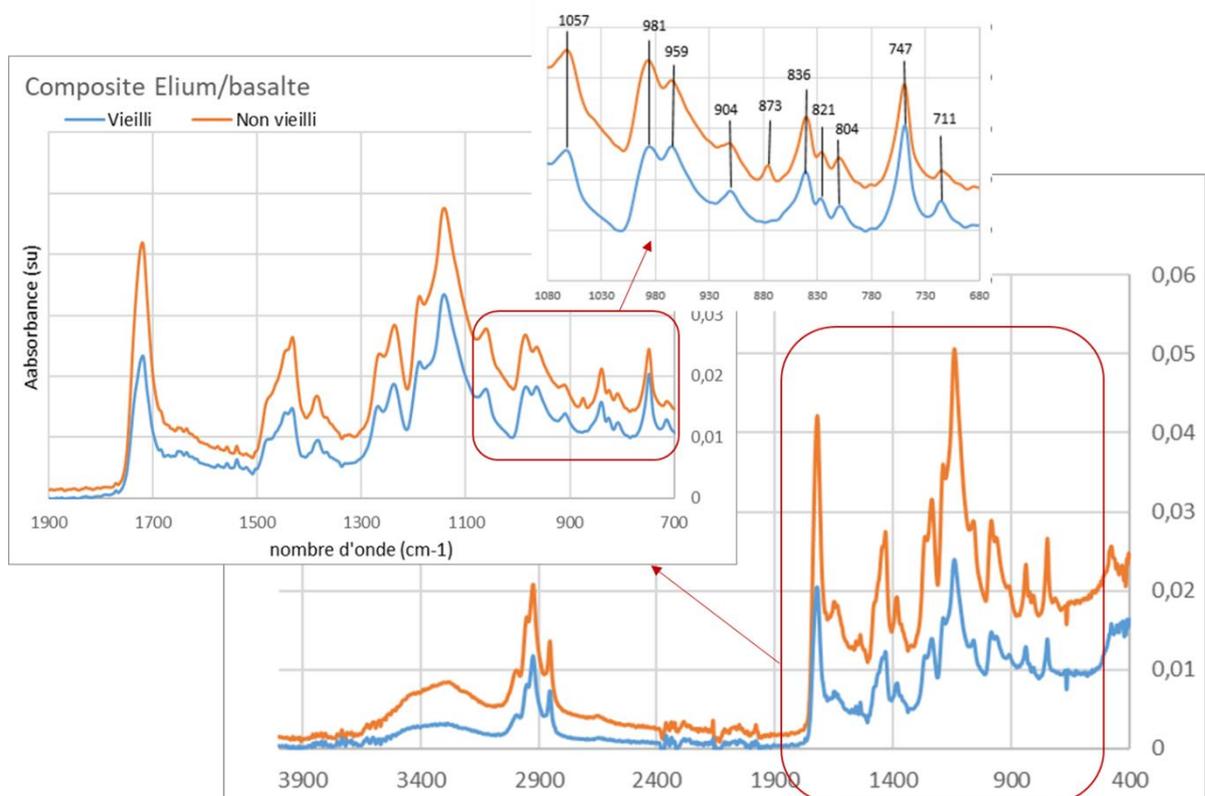


Figure III-24 : Comparaison par spectroscopie infrarouge des composites Elium®/basalte non vieillis et vieillis sous UV pendant un mois

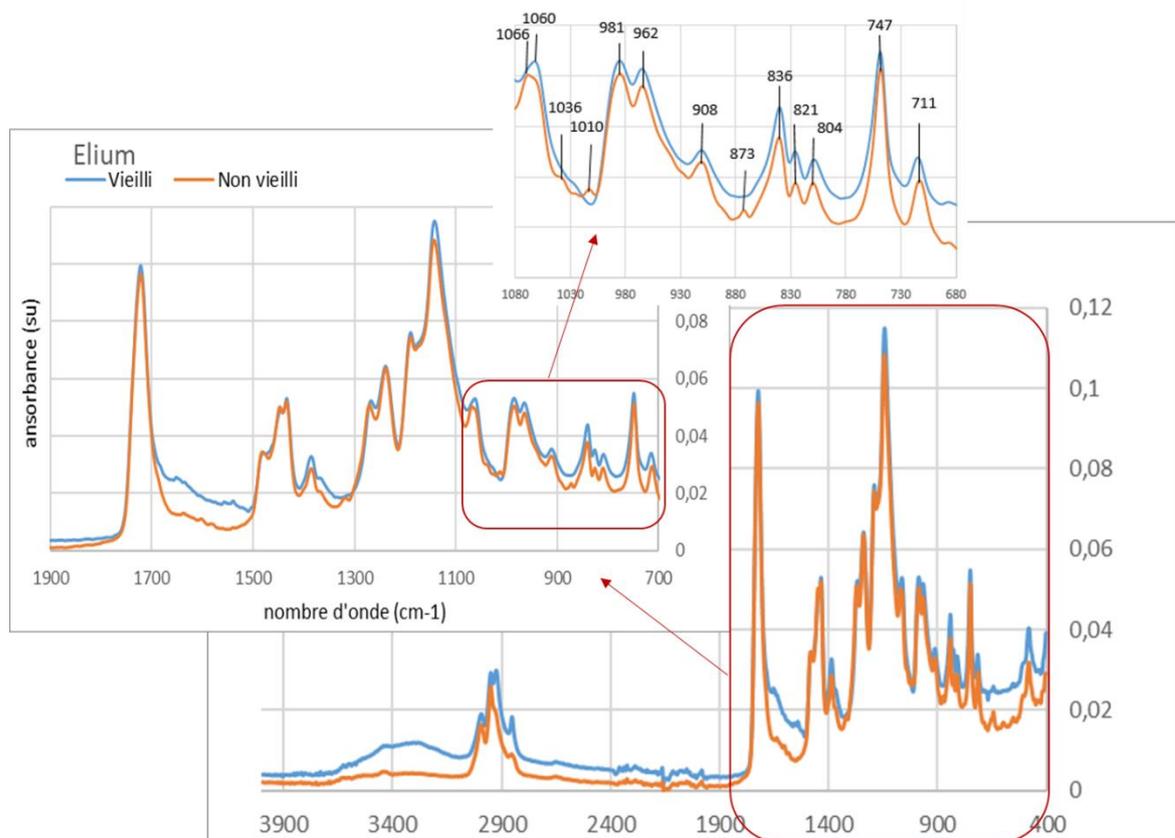


Figure III-25 : Comparaison par spectroscopie infrarouge de la résine Elium® non vieilli et vieilli sous UV pendant un mois

D'une manière générale, très peu de différences apparaissent entre les spectres vieillis UV et non vieillis qu'il s'agisse de la résine seule ou des composites. La zone $1080-680\text{ cm}^{-1}$ semble être la plus sensible au vieillissement. Dans le cas de l'Elium®, les pics situés à 1010 cm^{-1} et 873 cm^{-1} disparaissent après vieillissement et une modification des intensités relatives entre les pics à 981 et 959 cm^{-1} est observée. L'allure du pic à $1060-1065\text{ cm}^{-1}$ est également modifiée. Dans le cas du composite Elium®/basalte, les mêmes différences sont observées dans une moindre mesure : disparition du pic à 873 cm^{-1} et modification des intensités relatives des pics à 981 et 959 cm^{-1} . Dans le cas du composite Elium®/verre, aucune de ses différences n'a été observée. Uniquement la disparition du pic à 711 cm^{-1} est mise en évidence.

La bande à 873 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'allongement O-O peroxyde, mettant en évidence le caractère potentiellement incomplet de la polymérisation de la résine Elium® avant vieillissement. Le vieillissement UV semble induire la disparition des peroxydes par poursuite de la réaction de polymérisation. Les bandes dans la zone $980-800\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des acrylates et méthacrylates : 981 cm^{-1} (=CH wagging (balancement)), 959 cm^{-1} (=CH₂ wagging), 836 , 821 et 804 cm^{-1} (=CH₂ twisting (torsion)). Les modifications d'intensité relative semblent suggérer la formation d'insaturations supplémentaires au cours du vieillissement UV. La bande à 711 cm^{-1} suggère la présence d'aryl ester à l'état non vieilli.

Une analyse bibliographique plus approfondie des mécanismes de photo-dégradation de la résine Elium®, à défaut du PMMA a été menée. Chebil et al. [54] ont ainsi étudié le vieillissement thermique sous oxygène de l'Elium®, mettant en évidence l'existence de trois mécanismes de coupures de chaîne (Figure III-26). Le premier mécanisme (a) correspond à des coupures de chaînes aléatoire suivi de l'exudation des

monomères en extrémités de chaînes. Le second mécanisme (b) correspond des scissions à des points faibles comme les extrémités tête-tête (en milieu de chaîne) qui ont lieu à faible température. Le dernier mécanisme (c et d) est un mécanisme de dépolymérisation en bout de chaîne créant des doubles liaisons. Les radicaux alkyles formés dans ce cas peuvent réagir avec l'oxygène et induire simultanément un mécanisme de scissions de chaînes.

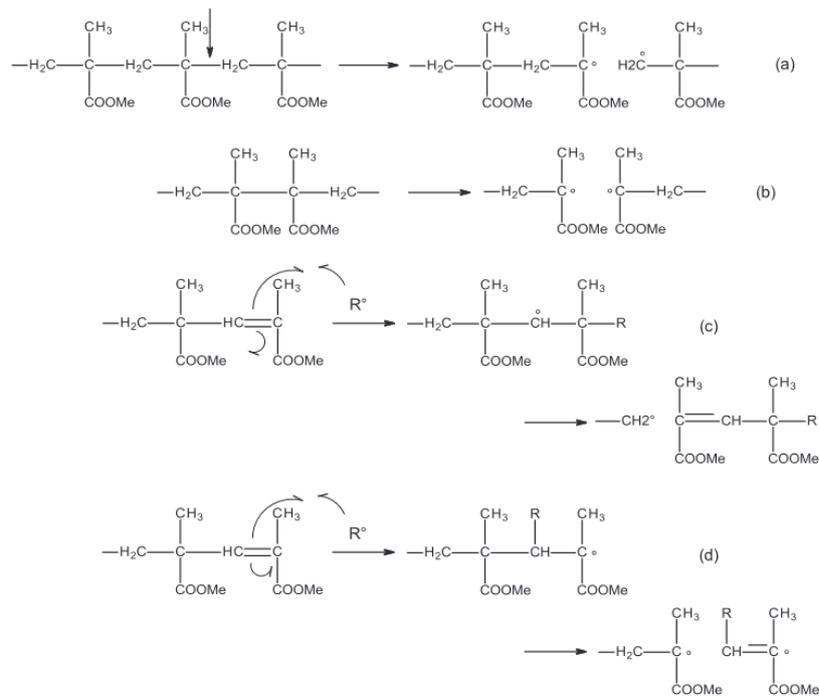


Figure III-26 : Mécanisme de dégradation thermique proposé [54]

Siampiringue et al. [114] se sont intéressés quant à eux à la photo-oxydation du PMMA en enceinte SEPAP 12-24. Ces auteurs se sont principalement au suivi des photo-produits hydroxylés qui ont été identifiés à des alcools associés par liaisons hydrogène aux groupements esters (3530 cm^{-1}) ou entre eux (3320 cm^{-1}). Ces auteurs ont également montré que la photo-dégradation du PMMA peut générer des mécanismes de Norrish I qui amorce une oxydation radicalaire du PMMA et Norrish II qui donne des insaturations. Ils ont également montré que seule une couche superficielle de $1000\text{ }\mu\text{m}$ était photo-oxydée.

Au final, il a été difficile d'interpréter les différences de résistance aux UV entre les composites Elium®/verre et Elium®/basalte sur la base des essais de spectroscopie infrarouge.

III. 4. Influence d'un vieillissement naturel sur les propriétés des composites

Des essais en conditions d'expositions réelles sont effectuées sur les composites Elium®/ verre et Elium®/basalte.

III.4.1. Conditions météorologiques du vieillissement naturel

Les conditions climatiques des essais de vieillissement naturel ont été relevées à la station météorologique la plus proche d'Alès c'est à dire à Nîmes-Courbessac. Les précipitations et les températures quotidiennes ont été récupérées ainsi que les valeurs des précipitations moyennes par mois et des températures mensuelles moyennes. Ces dernières sont représentées sur la Figure III-27.

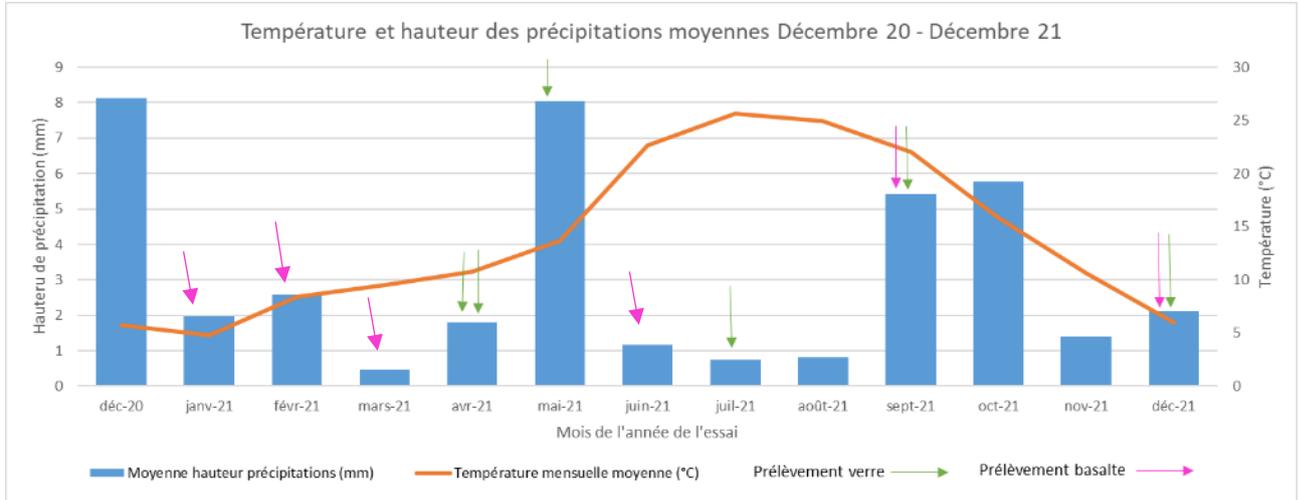
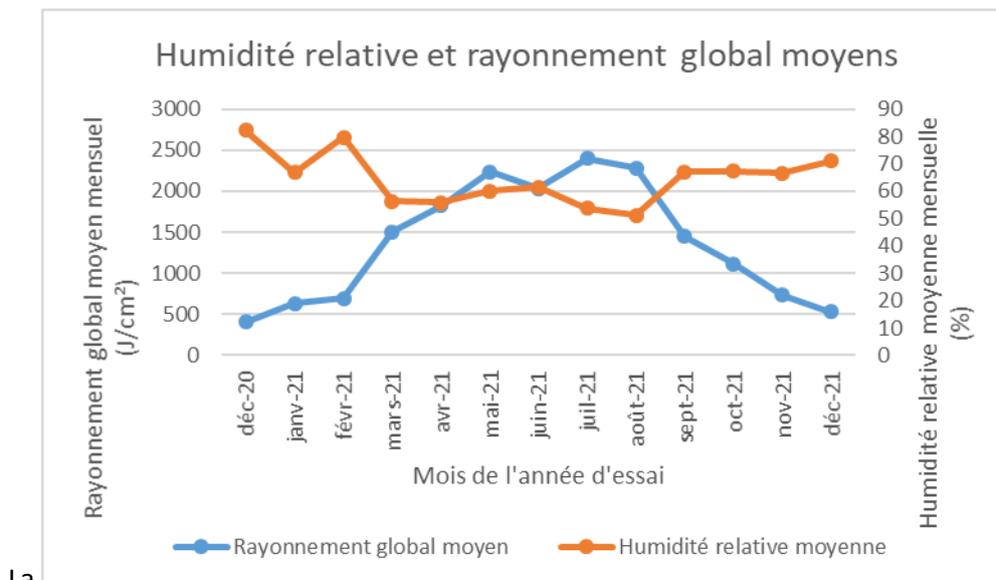


Figure III-27 Température moyenne mensuelle et hauteur moyenne des précipitations mensuelles de décembre 2020 à décembre 2021 correspondant à la période des essais de vieillissement naturel des composites Elium®/verre et Elium®/basalte

On observe que la température moyenne mensuelle varie entre 5 et 8°C entre décembre-février, entre 12 et 15°C pour les mois de mars-mai puis augmente jusqu'à 26°C entre juin-août pour diminuer graduellement de 25° à 10°C entre les mois de septembre et novembre. Cette température moyenne représente la température moyenne mensuelle prise sous abri. Les précipitations sont très irrégulières avec des périodes de précipitations en décembre et mai (8 mm en total sur le mois) et en septembre-octobre (6 mm) et sécheresse (0-2 mm) les autres mois de l'année.



La

Figure III-28 présente sur la même période l'humidité relative moyenne mensuelle et le rayonnement global moyen mensuel. Le rayonnement croît de décembre à mai pour atteindre 2000-2500 J/cm² jusqu'en août mois à partir duquel elle décroît. L'humidité relative s'échelonne entre 50 et 80% entre les mois d'hiver et d'été.

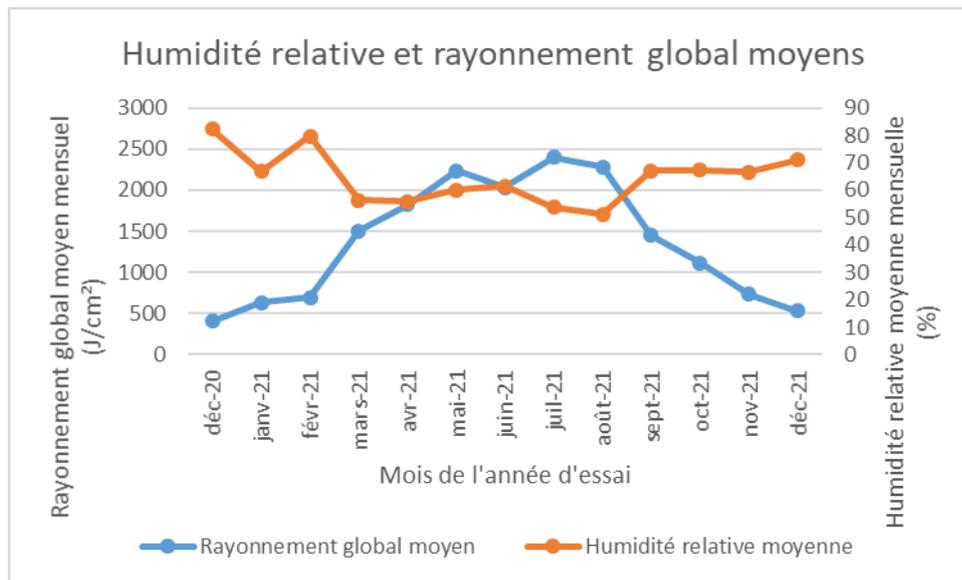


Figure III-28 : Humidité relative et rayonnement global moyens mensuels

Ces données de température, humidité et rayonnement peuvent être comparées aux conditions réalisées artificiellement. La température et l'humidité relatives restent inférieures à celles émises lors du vieillissement hygrothermique ($38^{\circ}C$ et $90\%HR$) mais la durée de l'essai est beaucoup plus longue 1 an contre 1220h. Lors du vieillissement artificiel en UV seule une exposition aux UVA ($\lambda = 340$ nm) est faite avec un cycle de 1.00 W/m^2 à $75^{\circ}C$ pendant 6h et sans UV pendant 2h à $30^{\circ}C$. Dans le cas du vieillissement naturel, UVA ($400 < \lambda < 320$ nm) et UVB ($320 < \lambda < 290$ nm) sont présents avec des variations d'irradiations différentes. Donc l'analogie entre les deux vieillissements reste difficile.

III.4.2. Influence d'un vieillissement naturel sur l'aspect visuel et structurel des composites

Le composite Elium®/verre présente un jaunissement au fur et à mesure de l'exposition que l'on ne peut observer sur le composite Elium®/basalte en raison de sa couleur initiale. On observe également que la fibre est plus visible sur les deux composites.

III.4.2.1. Aspect visuel

Dans le cas du composite Elium®/verre, le composite jaunit (Figure III-29-a) comme après un vieillissement UV Cela n'est pas visible pour le composite Elium®/basalte (Figure III-29-b).

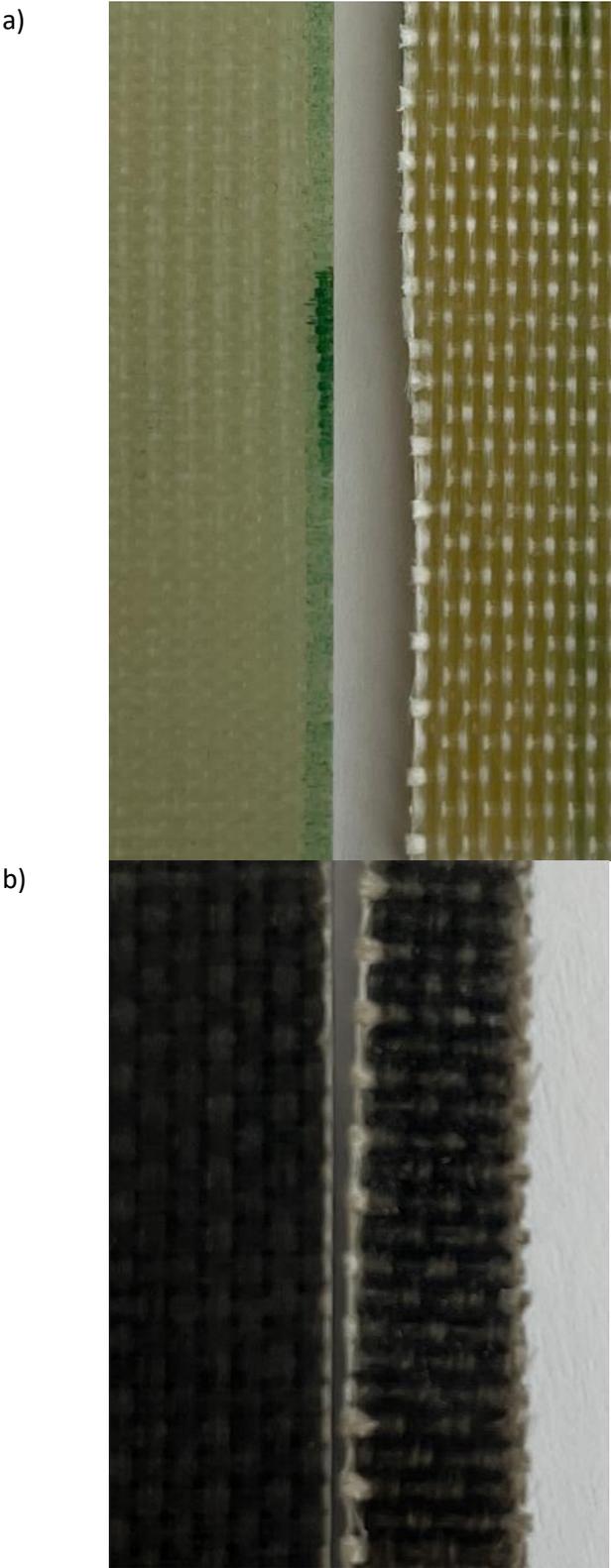


Figure III-29 : Comparaison entre les composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte à l'état initial et après 1 an d'exposition naturelle

III.4.2.2. Observations microscopiques

Les composites ont été observés en surface et en tranche.

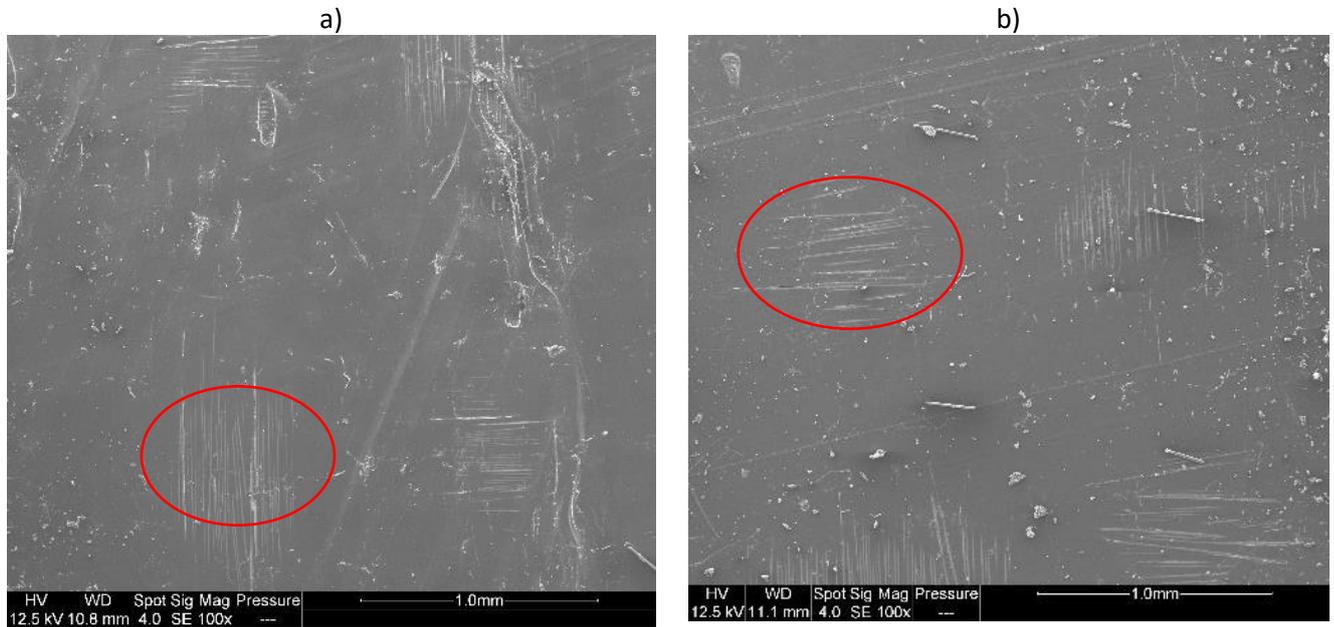


Figure III-30 : Images MEB en surface : a) composite Elium®/verre et b) Elium®/basalte après 1 an d'exposition naturelle

A la surface les fibres sont visibles, entourées en rouge sur la Figure III-30. Aussi des petits résidus de résine Elium® sont observés notamment dans le cas du composite Elium®/basalte (Figure III-31-b)) et des fissures dans le cas du composite Elium®/verre (Figure III-31-a).

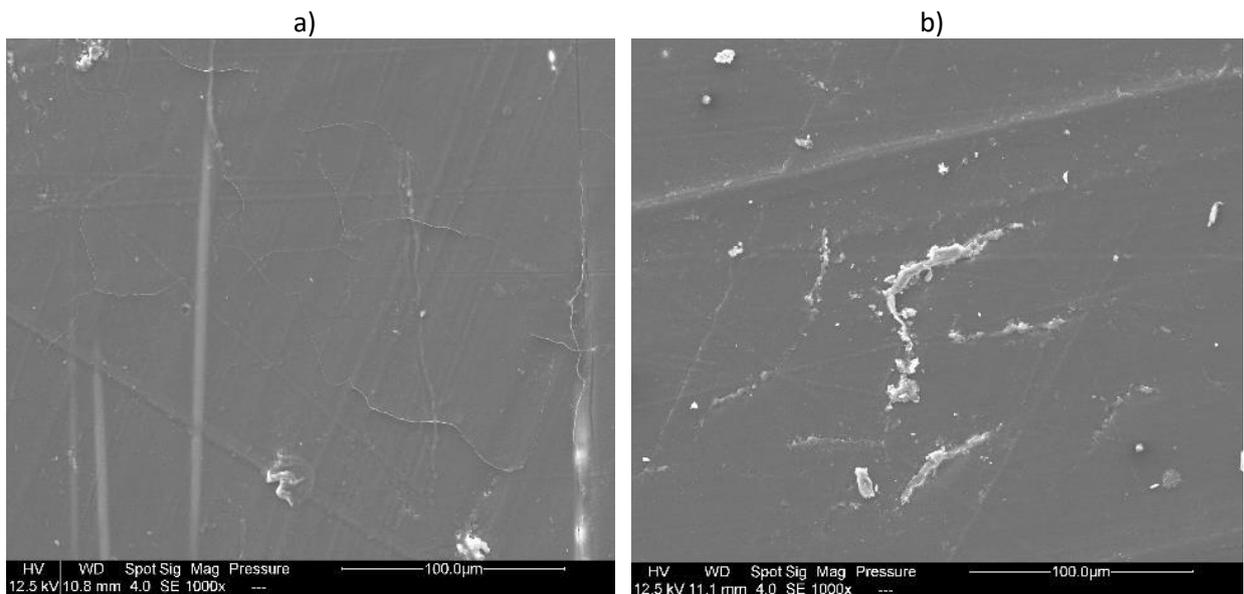


Figure III-31 : Images MEB en surface : a) composite Elium®/verre et b) Elium®/basalte après 1 an d'exposition naturelle

Des observations au MEB ont été effectuées en surface et dans la tranche pour vérifier s'il y a dégradation de la résine en surface ou de l'interface fibres/matrice. Sur les observations en tranche, l'interface matrice/fibres de verre ou de basalte n'est pas endommagée comme montré sur Figure III-32.

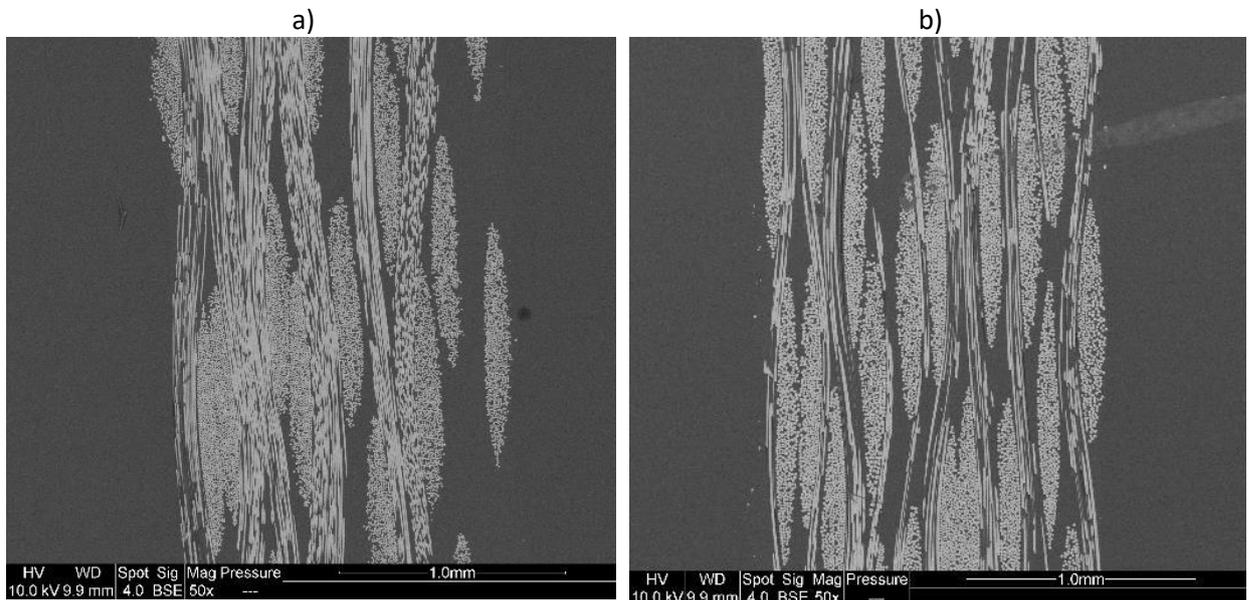


Figure III-32 : Image MEB en tranche de représentant l'interface fibres/matrice après 1 an d'exposition naturelle des composites
a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte

L'adhésion des fibres à la matrice est bonne, sur la durée d'essai d'un cela n'a pas endommagé l'interface (Figure III-33).

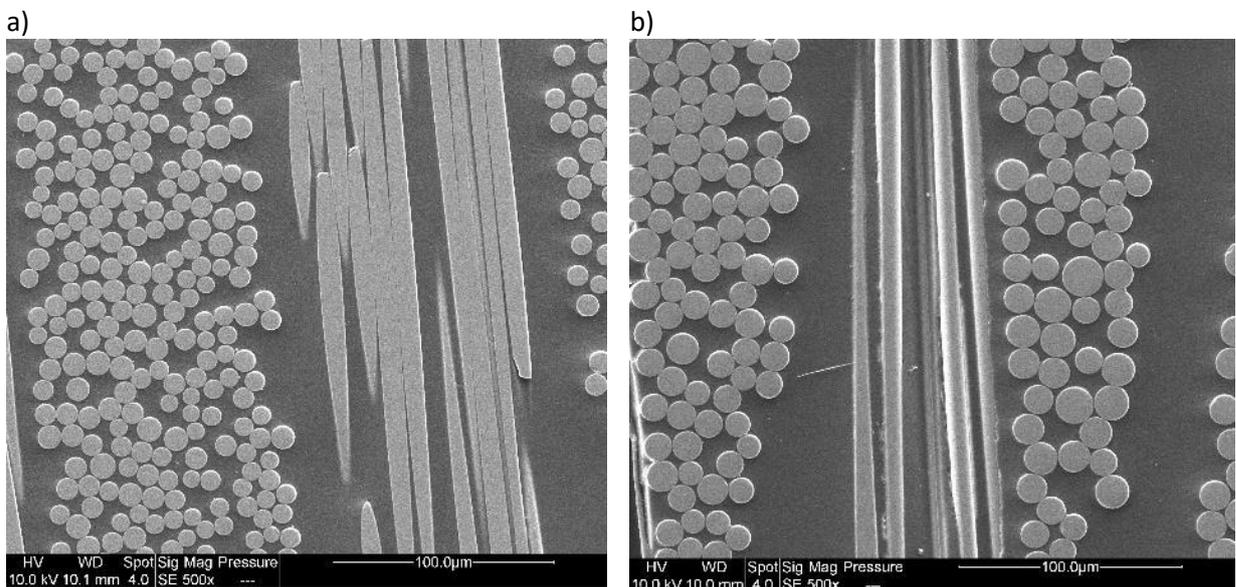


Figure III-33 : Image MEB de l'interface fibres/matrice des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte au bout d'1 an de vieillissement naturel

III.4.3. Prise de masse des composites

Au cours de l'année d'essai, des échantillons sont régulièrement prélevés, et pesés. Sur la Figure III-34 sont présentés les résultats de prise de masse des deux composites en fonction du temps d'exposition.

Comme détaillé dans le chapitre II (section II.3.1), ce n'est que pour les temps d'exposition les plus longs, c'est-à-dire 6 mois et plus, que les deux composites ont été placés en même temps sur le rack de vieillissement. Les résultats avant 6 mois ne peuvent donc pas être comparés. De plus des mesures incohérentes ont été relevées à 1 et 3 mois pour le composite Elium®/verre.

A partir de 6 mois, on observe une tendance similaire pour les deux composites, avec comme pour le vieillissement hygrothermique (voir section III.2.2 de ce chapitre) une prise de masse plus importante (0,2%) pour le composite Elium®/verre que pour le composite Elium®/basalte (proche de 0%). Toutefois la teneur en eau absorbée reste inférieure à celle mesurée en conditions hygrothermiques (0,5%). La plus grande hydrophilie du composite Elium®/verre avait attribuée à un taux de renfort plus faible.

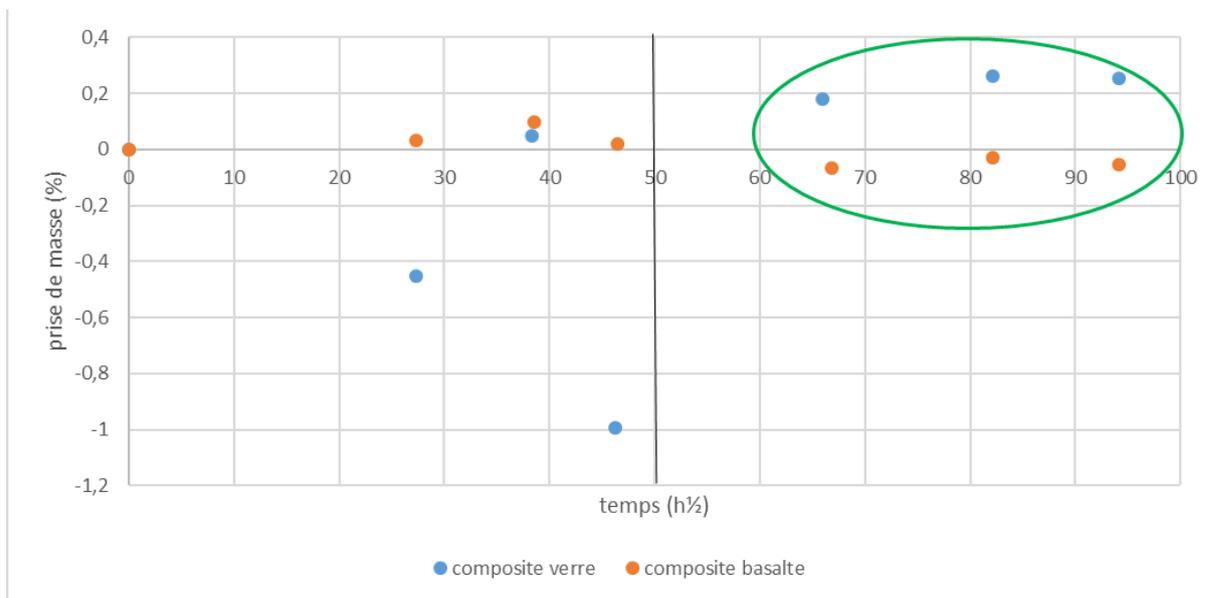


Figure III-34 Evolution de la prise/perte de masse des composites Elium®/verre et Elium®/basalte au cours de l'exposition naturelle d'un an

III.4.4. Evolution des propriétés thermomécaniques des composites au cours du vieillissement naturel

Des essais de DMA sont effectués pour chaque composite aux temps sélectionnés. Pour pouvoir effectuer une comparaison entre les deux composites Elium®/basalte et Elium®/verre, seules les durées d'exposition de 6, 9 et 12 mois (en trait plein) ont été considérées car elles correspondent aux mêmes périodes de prélèvement (Figure III-35). Sur la Figure III-36, sont représentées les températures de la relaxation principale et le facteur d'amortissement des deux composites en fonction du temps d'exposition. Sur la Figure III-37, sont représentées les modules de conservation des deux composites en fonction du temps d'exposition.

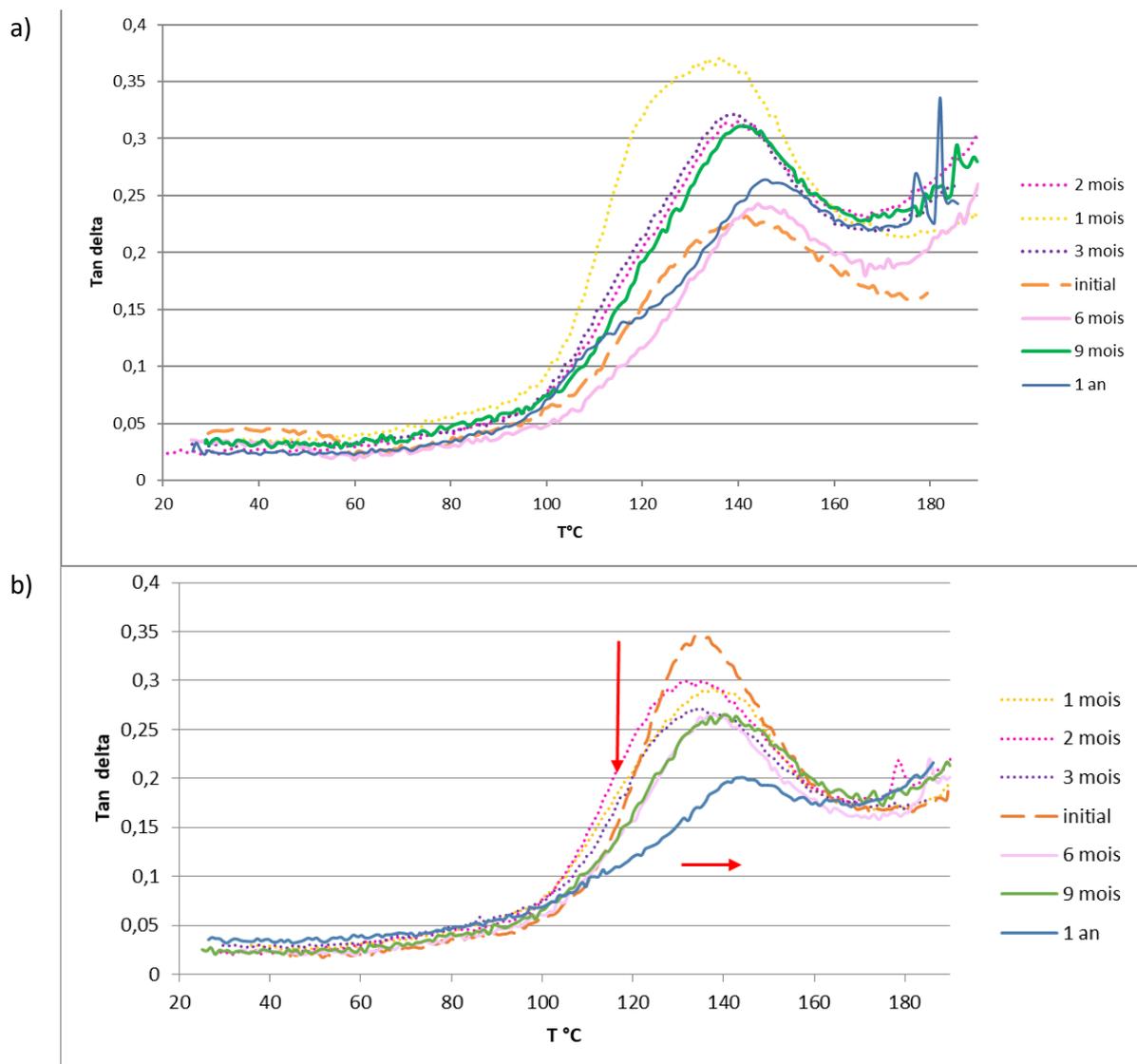


Figure III-35 : Facteur d'amortissement a) du composite Elium®/verre et b) du composite Elium®/basalte en fonction du temps de vieillissement naturel

A l'état initial, le composite Elium®/basalte a un facteur d'amortissement ($0,35 \pm 0,02$) supérieur à celui du composite Elium®/verre ($0,23 \pm 0,02$) et une température de relaxation principale inférieure ($135,0 \pm 1,2^\circ\text{C}$ et $140,1 \pm 1,0^\circ\text{C}$ pour les composites Elium®/basalte et Elium®/verre respectivement). Ce résultat témoigne d'une mobilité macromoléculaire des chaînes plus grandes dans le cas du composite Elium®/basalte, et donc d'un réseau moins branché à l'état initial. On peut rapprocher cette différence à l'état initial des résultats spectroscopiques observés à l'état initial (voir section III.3.4. de ce chapitre) où un pic (873 cm^{-1}) avait été observé dans le cas du composite Elium®/basalte et non pas Elium®/verre et qui avait été attribué à la présence résiduelle de peroxydes à l'état initial.

Au cours de l'exposition naturelle, pour le composite Elium®/basalte, une diminution du facteur d'amortissement de $0,35 \pm 0,02$ à $0,2 \pm 0,02$ après un an d'exposition est observée. Un décalage de 10°C de T_α vers les plus hautes températures est également mis en évidence. Ce résultat témoigne d'une diminution de la mobilité moléculaire des chaînes au cours du vieillissement, qui peut s'expliquer par une photo-réticulation et une augmentation du nombre de branchements au sein du réseau macromoléculaire. Par contre, en ce qui concerne le module de conservation, celui-ci reste stable jusqu'à 6 mois à environ $16,5 \pm 1,0\text{ GPa}$ puis chute à 9 mois à $12,0 \pm 6,8\text{ GPa}$ et pour augmenter à nouveau au bout d'un an à $17,7 \pm 0,2\text{ GPa}$. Ce résultat à 9 mois n'a malheureusement pas pu être expliqué.

Au cours de l'exposition naturelle, pour le composite Elium®/verre, le comportement thermomécanique est différent. En effet, il est observé une augmentation du facteur d'amortissement de $0,22 \pm 0,02$ à $0,31 \pm 0,01$ jusqu'à 9 mois d'exposition qui est accompagné d'un décalage de 5°C de la température $T\alpha$ vers les plus hautes températures. Au-delà de 9 mois, une diminution de l'intensité du pic de relaxation principale de $0,31 \pm 0,02$ à $0,27 \pm 0,01$ avec apparition d'un épaulement vers 120°C est mise en évidence. En ce qui concerne le module de conservation, il chute au bout d'un mois passant de $14,6 \pm 1,6$ à $9,9 \pm 0,5$ GPa et diminue au fur et à mesure de l'exposition.

Comme dans le cas des vieillissements artificiels hygrothermique et UV, il apparait donc que l'effet du vieillissement naturel sur la microstructure est différent pour les deux composites de l'étude. On remarque qu'à partir de 6 mois d'exposition, l'évolution des différentes caractéristiques est identique avec la durée d'exposition.

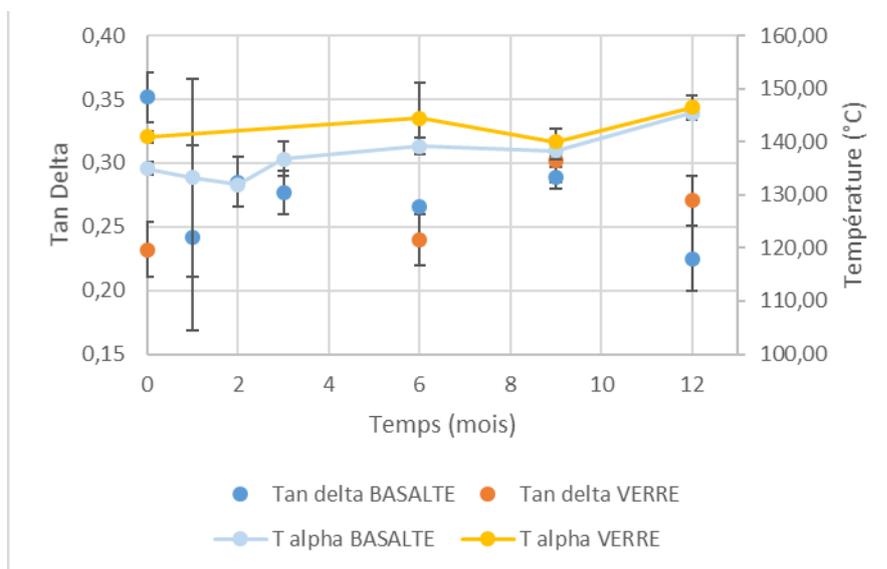


Figure III-36 : Evolution de l'intensité et de la température $T\alpha$ de la relaxation principale en fonction de la durée de vieillissement des composites Elium®/basalte et Elium®/verre

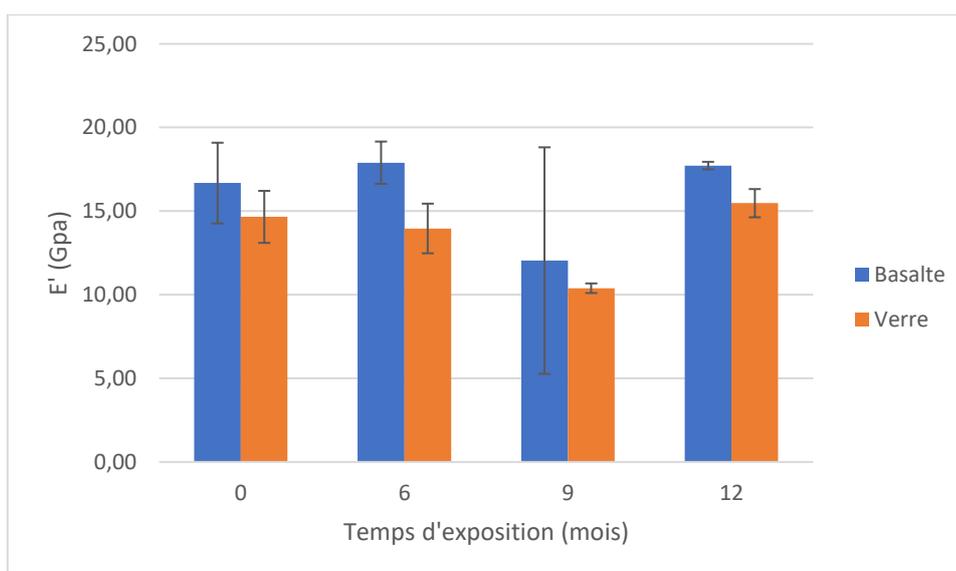


Figure III-37 : Evolution du module de conservation vitreux à 40°C des composites Elium®/verre et Elium®/basalte selon le temps d'exposition

III.4.5. Evolution des propriétés mécaniques des composites au cours du vieillissement naturel

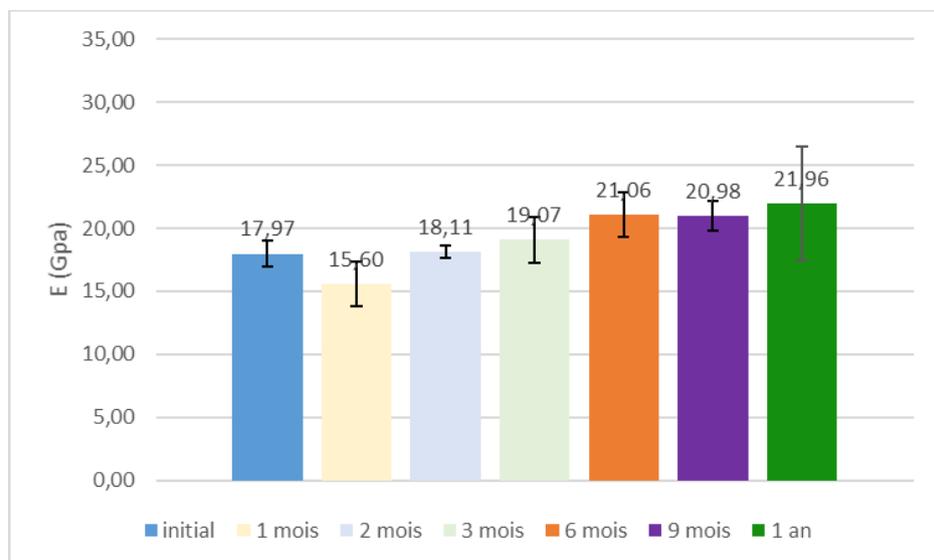
III.4.5.1. Traction uni-axiale

Les essais de traction uni-axiale sont effectués sur les échantillons de composites vieillis naturellement. Les modules d'Young sont illustrés en Figure III-38 et les contraintes à rupture en Figure III-39.

Dans le cas du composite Elium®/basalte, le module est relativement stable jusqu'à 6 mois d'exposition à environ 21 GPa. Cependant, il augmente à plus de $25,6 \pm 3,6$ GPa au bout des 6 mois et chute à $17,9 \pm 2,3$ GPa après 9 mois puis retrouve une valeur de module proche de celle à l'état initial au bout d'un an d'exposition. Quant à la contrainte à rupture, elle suit la même tendance que le module d'Young, à savoir une valeur stable autour de $498,4 \pm 47,8$ MPa jusqu'à 6 mois d'exposition puis une chute importante à 9 mois d'exposition à $346,0 \pm 88,8$ MPa.

Dans le cas du composite Elium®/verre, le module augmente progressivement au cours du temps de $18,0 \pm 1,0$ GPa à $22,0 \pm 4,5$ GPa après une année d'exposition. En ce qui concerne la contrainte à rupture, elle tend également à augmenter jusqu'à 9 mois d'exposition où elle est maximale ($482,8 \pm 77,8$ MPa) puis elle diminue pour un an d'exposition ($400,3 \pm 77,6$ MPa). A noter cependant que les écarts type à 6 mois et un an sont importants.

a)



b)

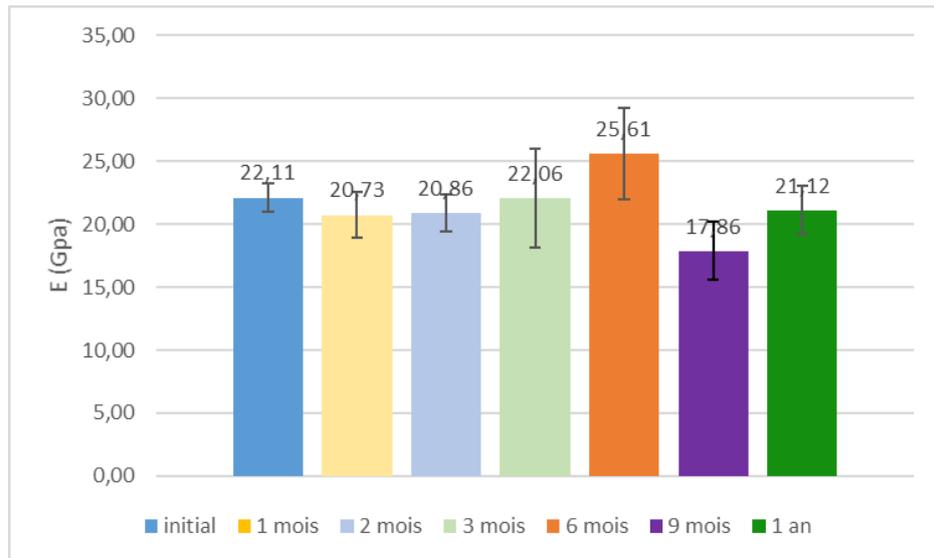
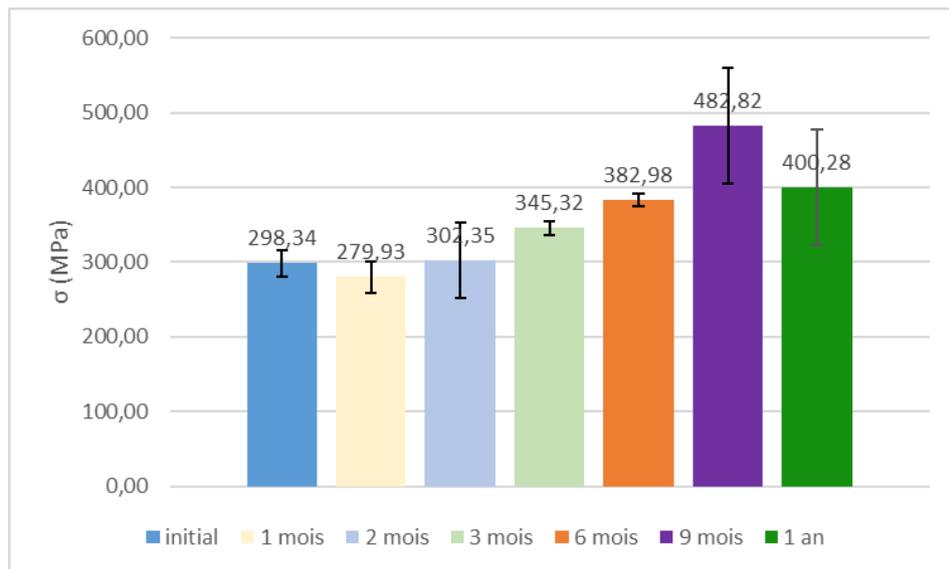


Figure III-38 : Evolution du module d'Young des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte en fonction du temps d'exposition naturelle

a)



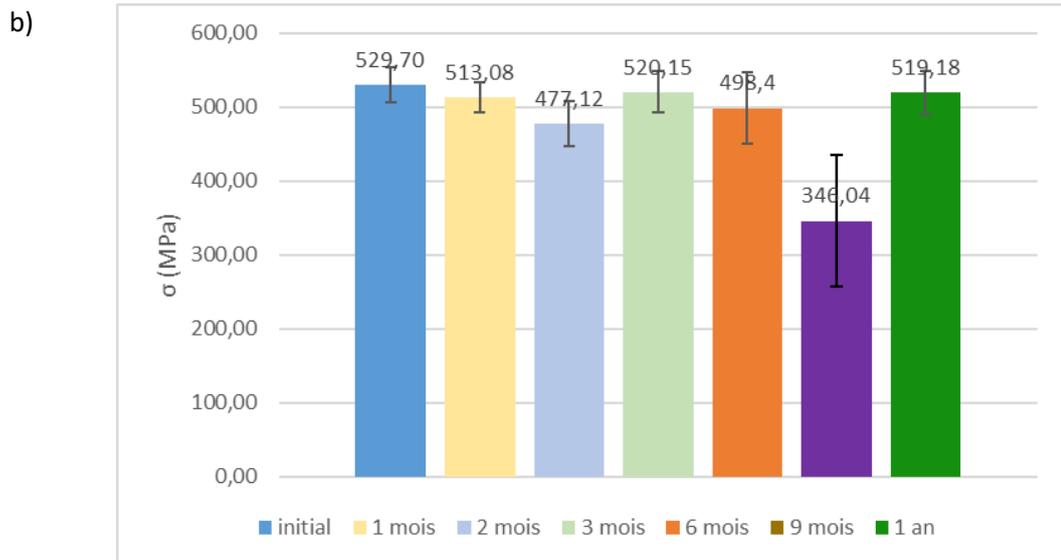
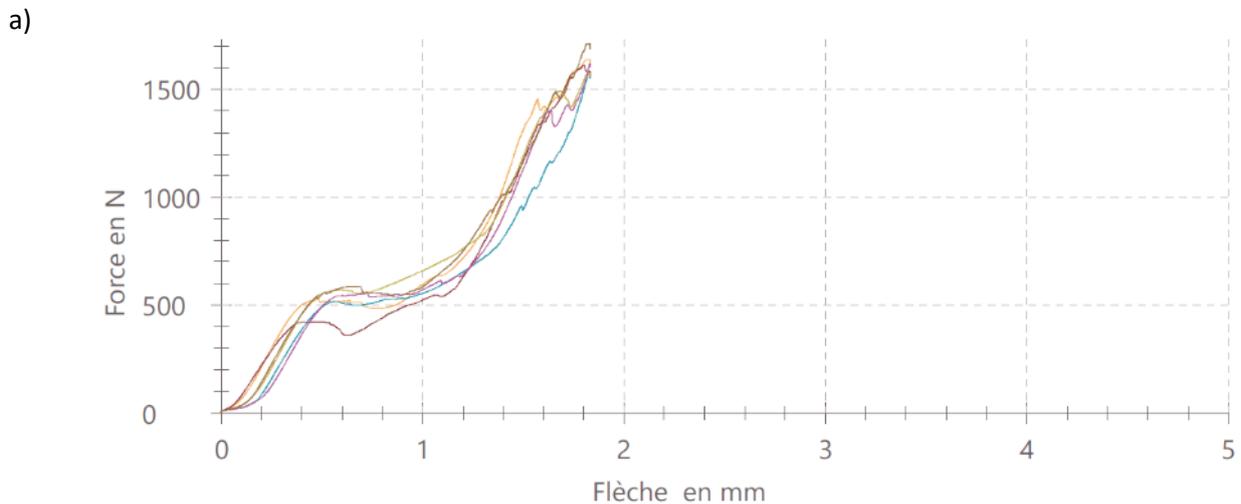


Figure III-39: Evolution de la contrainte à rupture des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte en fonction du temps d'exposition naturelle

III.4.5.2. Flexion sur poutre courte

La Figure III-40 et la Figure III-41 présentent les courbes force-flèche après une année d'exposition au cours d'un essai de flexion sur poutre courte. Pour cette durée d'exposition comme pour les autres, et pour les deux composites, aucune rupture inter laminaire n'est constatée. Comme pour le vieillissement UV, au début d'essai, une rupture des couches superficielles est constatée (à l'écoute et visible sur la Figure III-40).



b)

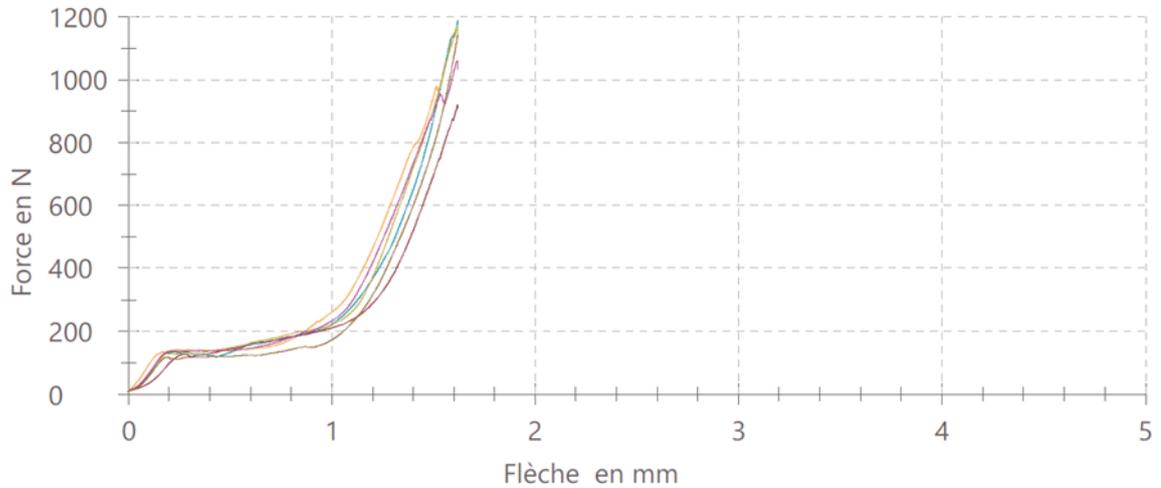


Figure III-40 : Coubes de force en fonction de la flèche des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte après 1 an d'exposition naturelle

La résistance au cisaillement des deux composites en fonction de la durée d'exposition est présentée sur la Figure III-41.

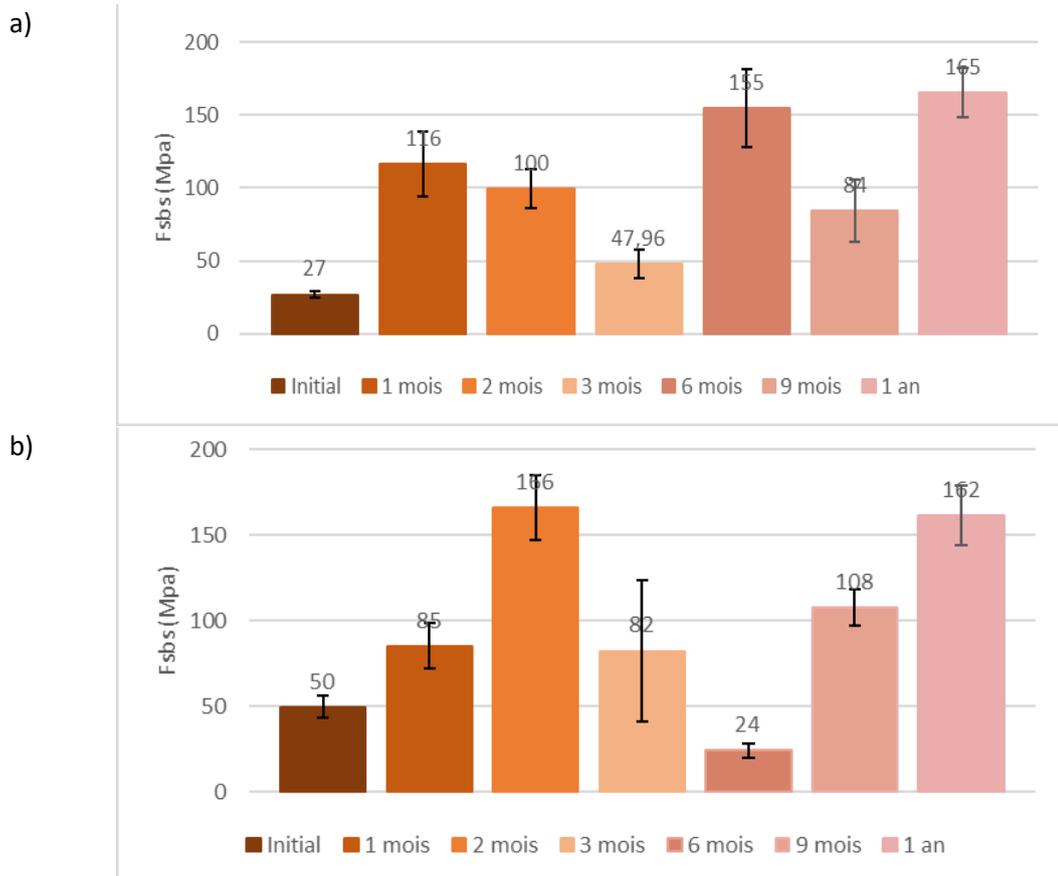


Figure III-41 : Résistance au cisaillement des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte en fonction du temps d'exposition naturelle

Pour des temps d'exposition longs (>6 mois) où les prélèvements ont été identiques pour les deux composites, on peut observer des tendances différentes entre les deux composites. Dans le cas du

composite Elium[®]/verre, la résistance au cisaillement diminue de 45% à 9 mois pour retrouver une résistance identique après une année qu'à 6 mois. Pour le composite Elium[®]/basalte, une augmentation progressive de la résistance au cisaillement interlaminaire est observée (+350% et +575% à 9 et 12 mois respectivement).

D'une manière générale, l'évolution des propriétés des deux composites au cours d'un vieillissement naturel diffèrent :

- Dans le cas du composite Elium[®]/verre, si les propriétés en traction uni axiale n'évoluent pas, une diminution du facteur d'amortissement a été mise en évidence. Quant à la résistance au cisaillement interlaminaire, elle passe par un minimum à 9 mois de vieillissement.
- Dans le cas du composite Elium[®]/basalte, un maximum des propriétés en traction et du facteur d'amortissement à 9 mois de vieillissement naturel, la résistance au cisaillement interlaminaire augmentant jusqu'à un an d'exposition.

Ces résultats pourraient s'expliquer par l'existence de phénomènes concomitants mais ayant des impacts opposés. La photo-oxydation pourrait conduire à une diminution de la mobilité moléculaire des chaînes et une augmentation des propriétés mécaniques en raison de l'augmentation du nombre de branchements au sein du réseau macromoléculaire. Par ailleurs, la dégradation hydrolytique pourrait induire des scissions de chaînes et donc une augmentation de la mobilité et une chute des propriétés mécaniques.

III. 5. Conclusion

L'étude de la durabilité des composites Elium[®]/verre et Elium[®]/basalte à travers différentes méthodes de vieillissement a mis en évidence un matériau durable.

Sa tenue face à des conditions hygrothermiques reste relativement bonne notamment lorsque la résine Elium[®] est associée aux fibres de basalte. Mais la plus forte sensibilité du composite Elium[®]/verre peut être liée à un taux de renfort plus faible.

Face aux UV, des comportements différents des deux composites ont été mis en évidence selon les caractéristiques considérées. Il est apparu en l'occurrence que la résine Elium[®] était moins polymérisée en présence de tissu de basalte qu'en présence de tissu de verre, la présence de peroxydes ayant été mise en évidence. Toutefois cette polymérisation au sein du composite Elium[®]/basalte se poursuit au cours du vieillissement pouvant expliquer l'augmentation de l'ensemble des propriétés mécaniques en traction et en flexion rapprochée. Aussi le composite Elium[®]/verre est apparu moins résistant aux UV probablement en lien avec la plus faible capacité d'absorption du matériau en raison de sa couleur.

En conditions d'exposition naturelle, des comportements différents des deux composites ont également été mis en évidence. Le composite Elium[®]/basalte semble moins impacté par le vieillissement que le composite Elium[®]/verre dans la durée d'exposition (un an) en raison de l'existence de deux mécanismes de dégradation.

Chapitre IV : Capacité de recyclage des composites thermoplastiques structuraux

IV. 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à déterminer et comparer le potentiel de recyclage par voie mécanique et par voie chimique par dissolution des composites à matrice Elium® renforcés par des tissus de basalte ou de verre.

Le recyclage mécanique appliqué aux composites consiste principalement à broyer les composites et à extraire des fractions granulométriques de broyats obtenus pour les incorporer dans une nouvelle matrice. Dans cette dernière, ils peuvent être utilisés en tant que renfort ou en tant que charge, en fonction de leur taille et de leur facteur de forme.

Le recyclage chimique appliqué aux composites consiste à séparer la résine et les tissus de fibres de la résine par un solvant adéquat. Deux voies sont possibles : la solvolysé où on effectue une dépolymérisation de la résine sous forme de monomères et la dissolution où le polymère est simplement dissous. Dans le premier cas, il est possible d'effectuer ensuite une repolymérisation de la résine. Dans cette thèse, seul le procédé de dissolution a été utilisé. Dans tous les cas, il est nécessaire de déterminer les meilleurs solvants en tenant compte de leur toxicité d'un point de vue environnemental et sanitaire.

IV. 2. Recyclage mécanique

Pour cette étude du recyclage mécanique, des plaques de composites Elium®/verre et Elium®/basalte sont infusées selon les conditions décrites dans le chapitre III (II.2.1). Une toile de verre a été utilisée pour le composite Elium®/verre. Une toile et un multiaxe de basalte ont été utilisés pour le composite Elium®/basalte. Les caractéristiques des tissus sont présentées dans le chapitre III (II.1.1). Les caractéristiques des plaques infusées spécifiquement pour cette partie de l'étude sont présentées dans le Tableau IV-1 en termes d'épaisseur des plaques, de taux massique de fibres et de propriétés mécaniques en traction.

Tableau IV-1 : Caractéristiques des plaques infusées pour l'étude du recyclage mécanique des composites

	Elium® /Verre toile	Elium® /Basalte toile	Elium® /Basalte multiaxe
Epaisseur plaques (mm)	1,71	1,63	2,35
Taux massique de fibres (%)	65,7 ± 0,5	71,1 ± 0,4	68,1 ± 0,7
Module de traction (GPa)	-	-	24,85±2,07
Contrainte à la traction (MPa)	-	-	527,13±28,93

La première partie a consisté à déterminer le protocole de broyage/tamissage et la fraction granulométrique correspondante les plus adaptés pour une réincorporation dans une matrice PA6 par extrusion et injection.

La seconde partie a consisté à mettre en oeuvre des composites dits de seconde génération (composites PA6 intégrant des broyats de composite Elium®/verre et Elium®/basalte) avec des performances mécaniques proches de celles de composites PA6 avec des fibres courtes de verre et de basalte non recyclées (composites de première génération).

IV.2.1. Détermination du protocole adapté

IV.2.1.1. Broyage des composites

Différents paramètres ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de broyage pour les composites Elium®/verre et Elium®/basalte. Ces paramètres sont présentés en détail dans la partie II.4.1.4 du chapitre III. Il s'agit de la taille de la grille (8 mm, 6 mm et 4 mm), de la vitesse du broyeur (1000 tr/min, 1500 tr/min et 2000 tr/min) et du nombre de broyage (nécessité d'un second broyage ou non).

IV.2.1.1.1 Influence de la taille de la grille

Afin de déterminer l'influence de la taille des grilles sur le broyat, trois grilles de sorties différentes (4mm, 6 mm et 8 mm) sont utilisées pour broyer les composites. Ces essais sont menés sur les composites à toile de verre. Une vitesse constante de 1500 tr/min est utilisée. Ainsi, une attention est prêtée à la fraction passante, mais aussi à la répartition granulométrique du broyat.

En effet, plus la grille est petite, plus la fraction dans les petites classes granulométriques est importante. Cependant, le broyage est plus coûteux en énergie et la fraction passante pourrait également en pâtir.

- Influence de la taille de la grille sur la fraction passante

La Figure IV-1 représente la fraction passante des composites Elium®/verre toile avec différentes grilles (8, 6 et 4 mm) à une vitesse constante de 1500 tr/min.

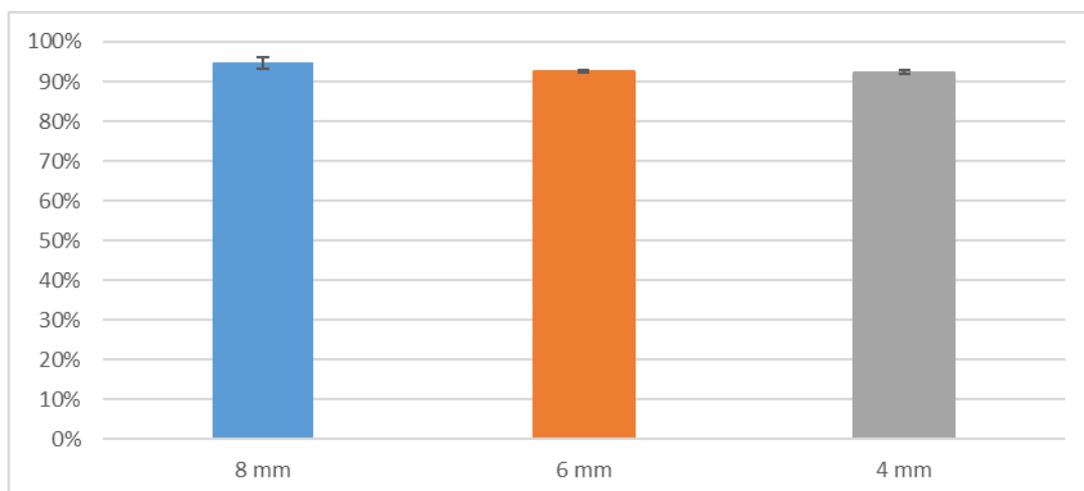


Figure IV-1 : Fraction passante des composites Elium®/verre toile en fonction de la taille de la grille

La fraction passante diminue avec la taille de la grille. Cette différence est cependant très faible, mais tend à orienter le choix de la grille pour 8 mm afin de récolter la plus grande fraction.

Avec la grille de 8mm, l'écart-type observé est plus important (intervalle de 1,4% représenté au sommet de l'histogramme contre 0,3% et 0,5% pour les autres grilles). Cela est dû au fait qu'un plus grand nombre d'essais est réalisé avec cette grille. Au total, plus de 20 essais sont réalisés pour la grille de 8 mm contre 3 essais pour les grilles de 4 et 6 mm.

Cette valeur traduit notamment le fait que dans certains cas des morceaux de composites n'ont pas été broyés. En effet, étant plus fins que l'espace entre les couteaux et la cavité, il arrive que des morceaux restent coincés dans la chambre, sans pour autant être broyés. Des fractions passantes de 92-93% sont ainsi observées.

- Influence de la taille de la grille sur la répartition granulométrique

Le broyat obtenu est tamisé pendant 40 min. La répartition granulométrique en fonction de la taille de grille est présentée en Figure IV-2.

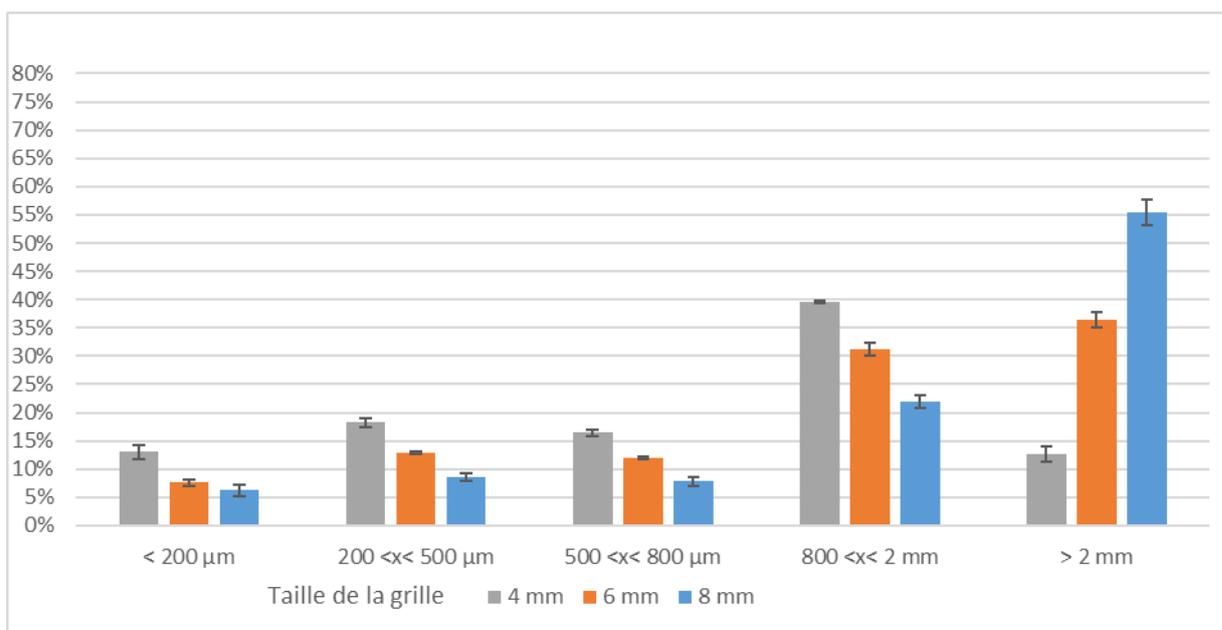


Figure IV-2 : Répartition granulométrique des fractions passantes des composites Elium®/verre toile selon la taille de grille

Ces résultats montrent que broyer avec une grille de faible dimension permet d'enrichir la proportion de fibres courtes. Ainsi, avec une grille de 4mm, 13% du broyat est classé en <200 µm contre 8% et 6% avec les grilles de 6 et 8 mm respectivement. La tendance inverse est observée pour la classe >2mm. Ainsi, le pourcentage de broyat dans cette fraction passe de 55% (grille 8mm) à 36% (grille 6mm) puis 12% (grille 4mm).

Pour cette étude, le choix de la grille doit s'orienter vers celle qui permet l'obtention d'une fraction plus grande d'une ou des classes granulométriques qui vont être par la suite réincorporées. Le coût énergétique est aussi à prendre en compte lors de la réflexion. Toutefois, la taille des fibres étant un facteur déterminant pour les propriétés mécaniques des composites, il doit aussi être considéré. En effet,

une grille fine rend le passage des fibres plus difficile ; l'attrition (ou dégradation) de ces dernières serait alors plus importante qu'avec une grille plus grande.

IV.2.1.1.2 Influence de la vitesse de rotation des couteaux

L'objectif ici est de déterminer si la vitesse de rotation des couteaux a une influence ou non sur les broyats, afin de pouvoir optimiser ce paramètre. La fraction passante et la répartition granulométrique sont étudiées. Trois vitesses de rotation de couteaux sont testées en utilisant une grille de 8 mm.

Les essais sont réalisés sur les composites Elium® /Basalte multiaxe.

- Influence de la vitesse de rotation sur la fraction passante

Le Tableau IV-2 présente les fractions passantes obtenues avec l'utilisation de vitesses différentes lors du broyage.

Tableau IV-2 : Influence de la vitesse de rotation des couteaux du broyeur sur la fraction passante lors du broyage du composite Elium® /basalte multiaxe

Vitesse de rotation	1000 tr/ min	1500 tr/ min	2000 tr/min
Fraction passante	94,6%	93,2%	92,4%
Ecart-type	0,3%	0,1%	0,4%
Nombre d'essais	3	2	2

La fraction passante est relativement élevée (a minima 92,4% \pm 0,4) pour tous les essais. Une légère diminution de la fraction passante est observée avec l'augmentation de la vitesse. Bien que les résultats soient significatifs, la différence entre les pourcentages est très faible. Toutefois, cette différence n'est de l'ordre que du dixième de pourcent et donc que la modification de la vitesse de rotation n'a que peu d'impact sur la quantité de fraction passante. Au regard du Tableau IV-2, il est plus intéressant de conserver une vitesse faible qui, en plus, est plus avantageuse vis-à-vis du coût énergétique. Le nombre différent d'essais réalisés peut aussi expliquer cette différence entre les résultats.

- Influence de la vitesse de rotation sur la répartition granulométrique

D'après la Figure IV-3, la vitesse de rotation des couteaux ne semble pas influencer sur la répartition granulométrique du broyat. De sensibles différences sont observables pour les deux plus grosses fractions ($2\text{ mm} > x > 800\text{ }\mu\text{m}$ et $> 2\text{ mm}$) avec un écart allant de 10 à 15% pour une vitesse de 1500 tr/min.

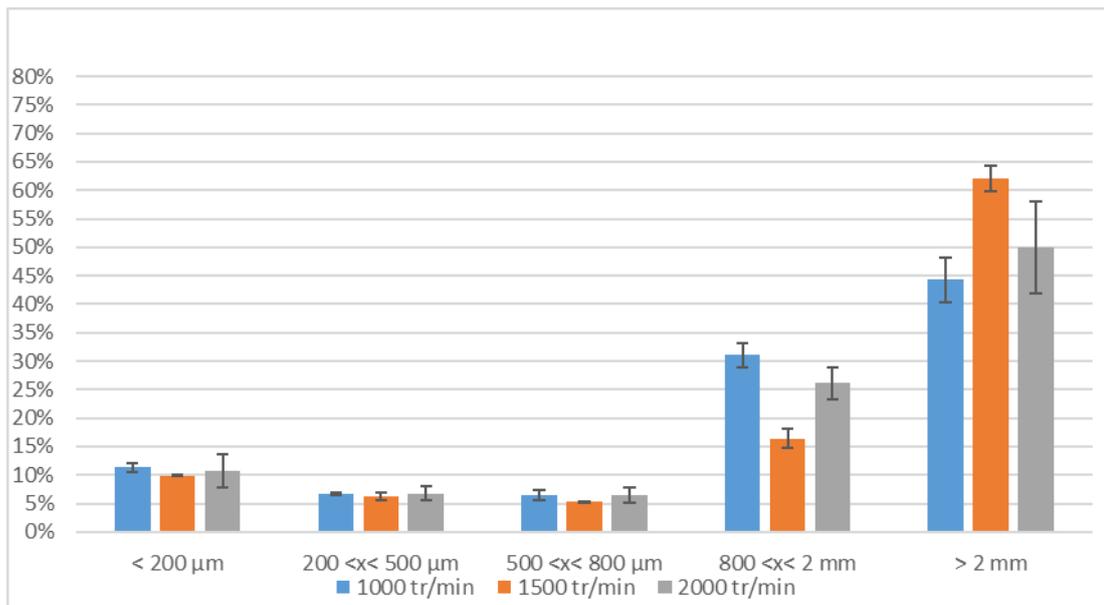


Figure IV-3 : Influence de la vitesse de rotation des couteaux du broyeur sur la répartition granulométrique des fractions passantes issues d'un 1er broyage du composite Elium® /basalte multiaxe

Le choix de la vitesse se tournerait alors vers celle qui suscite le moins d'énergie et un coût plus faible soit 1000 tr/min ou 1500 tr/min.

IV.2.1.1.3 Influence d'un 2^{ème} broyage

Pour confirmer les hypothèses énoncées précédemment et enrichir les fractions fines, un second broyage est effectué à partir de la fraction supérieure à 2 mm. Seule l'influence de la vitesse de rotation des couteaux est étudiée. La taille de la grille est fixée à 8 mm. Les essais sont réalisés sur les composites Elium® / Basalte multiaxe

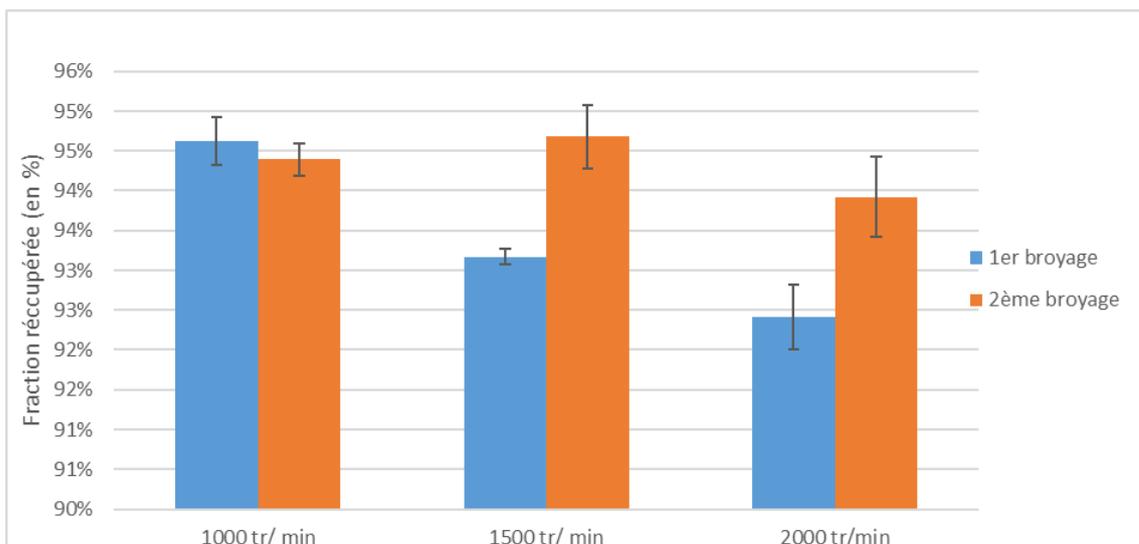


Figure IV-4 : Influence d'un second broyage sur la fraction passante issues du broyage du composite Elium® /basalte multiaxe en fonction de la vitesse de rotation des couteaux du broyeur

La Figure IV-4 montre que la vitesse de rotation n'a pas d'influence sur la fraction passante, s'élevant ainsi à près de 94% au total. Le même constat est réalisé pour la répartition granulométrique des broyats en Figure IV-5.

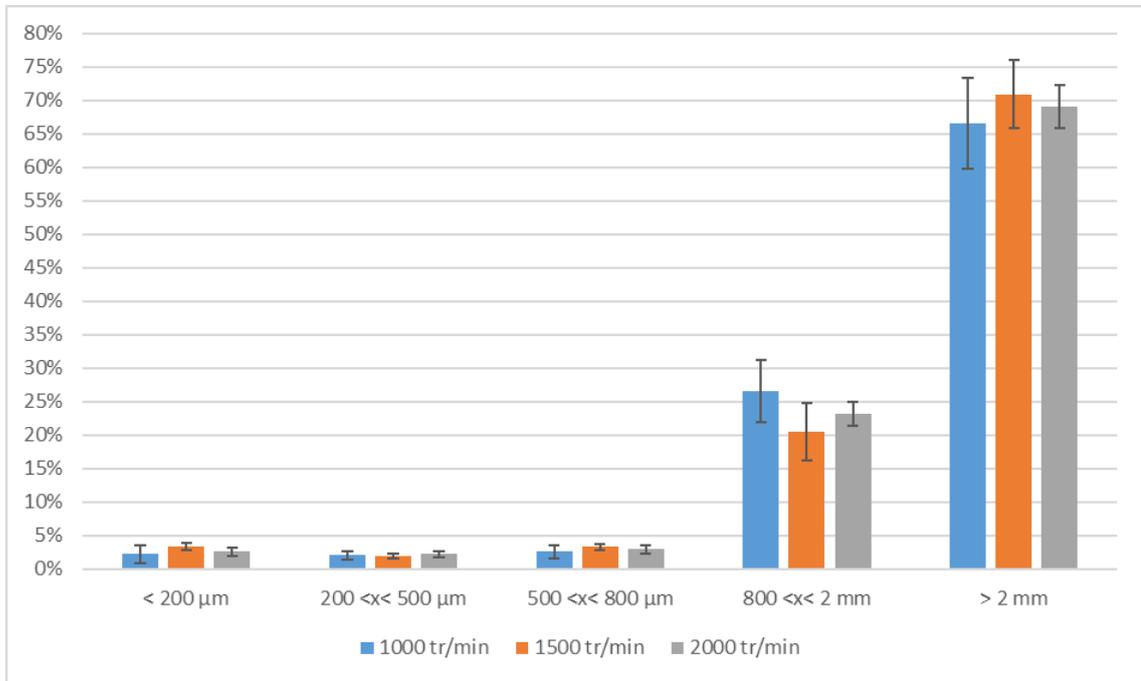
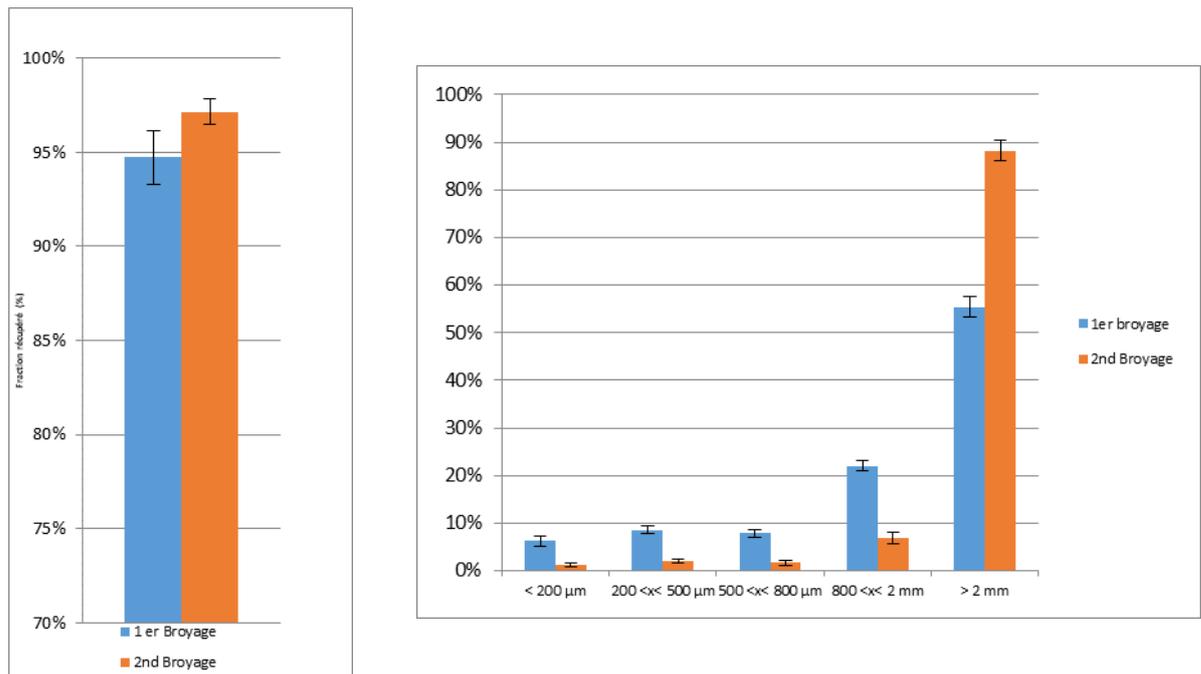


Figure IV-5 : Influence d'un second broyage sur la répartition granulométrique des fractions passantes issues du 2ème broyage du composite Elium® /basalte multiaxe en fonction de la vitesse de rotation des couteaux du broyeur

Par ailleurs, comme attendu, avec des conditions de broyage identiques (grille de 8 mm), le fait de broyer à nouveau une fraction grossière qui est déjà passée par une grille de 8 mm, n'est pas efficace quant à la réduction de la taille des broyats. Ainsi, les deux plus grosses fractions représentent à elles seules près de 80% en masse du broyat total (Cf. Figure IV-6).

Un second broyage est aussi réalisé avec la fraction supérieure à 2 mm issue du broyage des composites Elium® / Verre toile avec la grille de 8 mm. Les résultats obtenus (Cf. Figure IV-6) confortent ceux concernant l'efficacité du second broyage obtenus avec les composites Elium®/basalte multiaxe.



a) b)
Figure IV-6 : Comparaison pour le composite Elium®/verre avec une grille de 8 mm à une vitesse de 1500 tr/min a) de la fraction passante et b) de la répartition granulométrique lors du 1er et 2nd broyage

Le fait de garder une même taille de grille engendre une inefficacité du second broyage. Dans le but de concentrer les fractions inférieures à 2 mm avec un broyage supplémentaire, il faudrait réduire la taille de la grille. Un second broyage avec une grille plus petite pourrait éventuellement augmenter la concentration en fibres dans certaines fractions.

IV.2.1.1.4 Aspect des broyats

En sortie du broyeur, les broyats ont des aspects différents (Cf. Figure IV-7). C'est notamment le cas pour les composites à base de toile de basalte (Cf. Figure IV-7-b). L'aspect cotonneux du broyage rend son tamisage impossible.

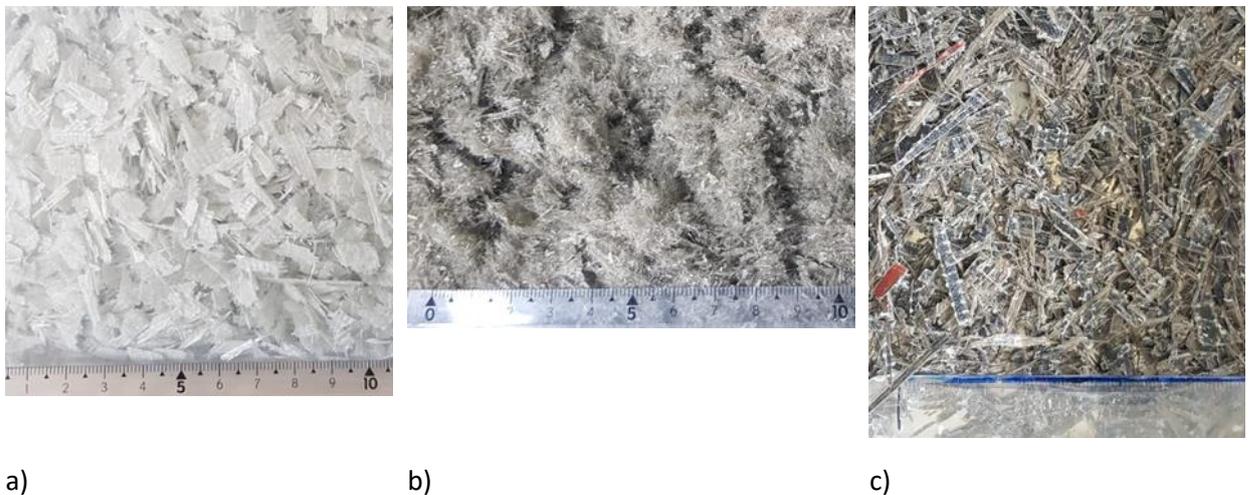


Figure IV-7 : Aspect du broyat des composites a) Elium®/verre, b) Elium®/toile de basalte et c) Elium®/basalte multiaxe 0 une vitesse de 1500 tr/min et avec une grille de 8mm

Par ailleurs, un facteur de forme est à prendre compte dans l'interprétation des résultats qui suivront car il découlerait directement des propriétés intrinsèques (de la nature) des fibres, mais aussi de l'ensimage qui, de ce fait, influencerait sur leur sensibilité au broyage. En effet, avec un même ensimage sur la toile de verre et de basalte, les fibres en sortie de broyeur présentent un aspect différent : cotonneux pour le basalte et déchiqueté pour les fibres de verre.

L'aspect des fibres de chaque classe granulométrique est présenté dans le Tableau IV-3.

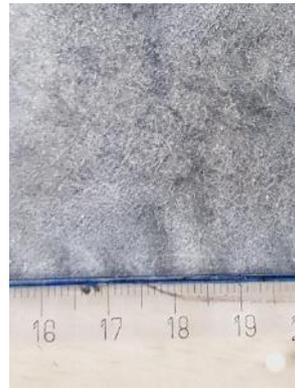
Tableau IV-3 : Aspects des fibres des différentes fractions pour les composites Elium®/Basalte multiaxe

Fraction passante	Aspect des fibres de la fraction
> 2 mm	
$800 < x < 2 \text{ mm}$	
$500 < x < 800 \mu\text{m}$	

200 <x <500 μm



< 200 μm



IV.2.1.1.5. Tamisage des broyats

Le tamisage est une méthode de classification des particules en plusieurs classes en fonction de leur taille. Bien que le facteur de forme des fibres entre en jeu lors du tamisage, cela permet d'avoir une perception de la répartition de la taille des particules dans le broyat.

Quatre tailles de tamis sont utilisées : 2 mm, 800 μm , 500 μm et 200 μm . Ces tailles sont choisies arbitrairement afin de pouvoir observer la quantité de broyat retenue par chaque tamis sur une plage relativement grande. Ainsi, le pourcentage de matière obtenue pour chaque fraction est déterminé.

Les broyats sont tamisés à une intensité de 7 (pour un réglage maximum à 9) qui correspond à l'intensité à laquelle les tamis vibrent. Le temps de tamisage choisi est le temps minimum au bout duquel le poids de chaque fraction ne varie plus. Il est donc nécessaire, au préalable, de déterminer ce temps, qui va être fixé pour le broyage des composites avec l'utilisation d'une même grille. Le broyat issu du premier broyage est donc tamisé sur une longue durée, afin de pouvoir observer un plateau traduisant la stagnation des masses retenues par le tamis. Les tamis sont ainsi pesés toutes les 10 min. Les résultats de la détermination de ce temps sont représentés en Figure IV-8 dans le cas des plaques de composites infusés à base de multiaxe basalte.

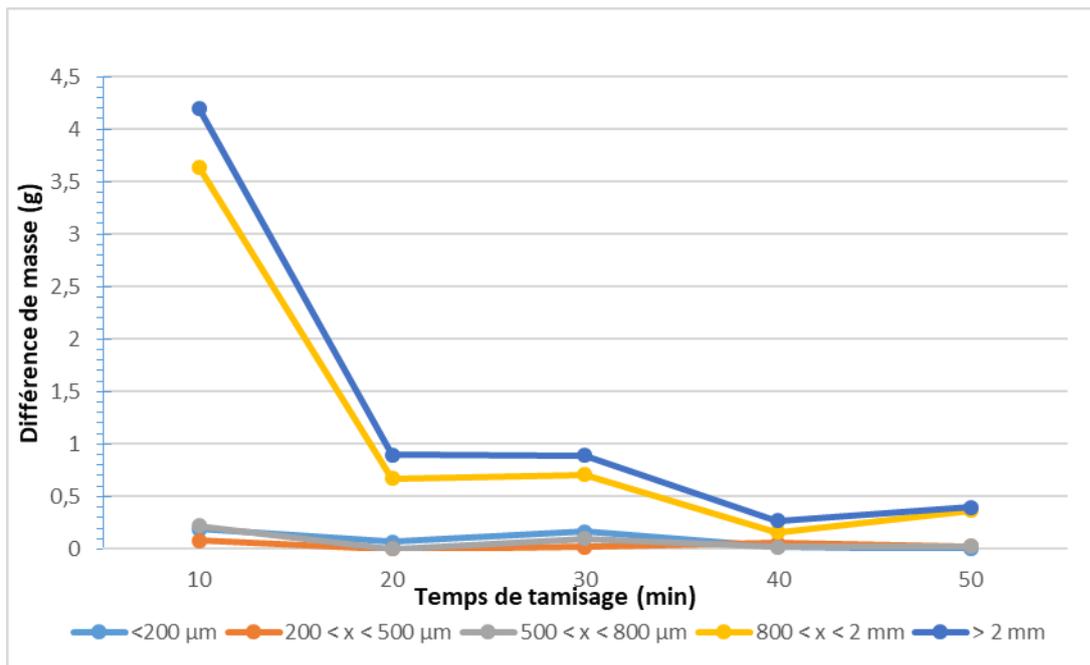


Figure IV-8 : Détermination du temps de tamisage pour les composites Elium®/Basalte multiaxe

Dans le cas des composites basalte multiaxe, le temps de tamisage retenu est donc de 40 min pour une grille de 8mm. Le temps de tamisage est également déterminé pour le composite à base de toile de verre. Il est estimé à 30 min pour des grilles de 4, 6 et 8mm. Cependant par souci d'homogénéité sur le temps de tamisage pour les deux types de composites, le temps de 40 min est retenu.

De manière générale, à la suite du tamisage, la répartition des fibres dans les différentes classes s'effectue au vu de leur diamètre ; les fibres s'orientant à la verticale. Ainsi, plus le diamètre du tamis est faible, moins les fibres sont enrobées.

IV.2.1.1.6 Taux de fibres dans les fractions broyées

Les résultats des taux massiques de fibres dans chaque fraction broyée du composite Elium®/basalte multiaxe sont présentés dans la Figure IV-9. Elles sont comparées au taux massique de renfort initial du composite Elium®/basalte multiaxe, noté BASA_M, qui est de $68,1 \pm 0,7\%$.

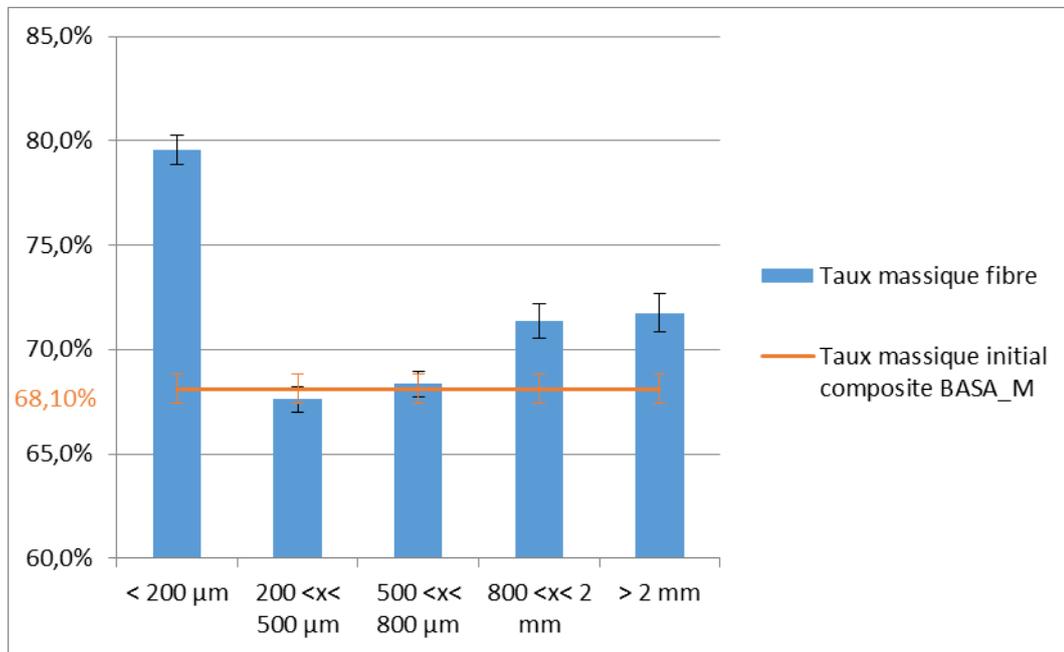


Figure IV-9 : Taux massique de chaque classe granulométrique pour le composite Elium®/basalte multiaxe

Quelle que soit la fraction, le taux massique des fibres est équivalent ou supérieur à celui des composites BASA_M. Pour les fractions $200 \mu\text{m} < x < 500 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m} < x < 800 \mu\text{m}$, les taux sont respectivement de $68,4 \pm 0,5\%$ et $67,6 \pm 0,5\%$, ce qui est proche du composite initial. Cependant, pour les autres fractions, le taux est supérieur à celui du composite initial, jusqu'à atteindre $79,6 \pm 0,7\%$ pour la fraction la plus fine $< 200 \mu\text{m}$.

Le composite Elium®/basalte toile n'ayant pu être tamisé, le taux massique d'une seule fraction est présenté en Figure IV-10. Il est comparé au taux massique de renfort initial du composite Elium®/basalte toile, noté BASA_T, qui est de $71,1 \pm 0,4\%$. On observe que le taux de fibres dans le broyat est équivalent à celui du composite initial.

Les résultats avec les taux massiques de fibres dans chaque fraction broyée du composite à base de toile de basalte sont présentés en Figure IV-10.

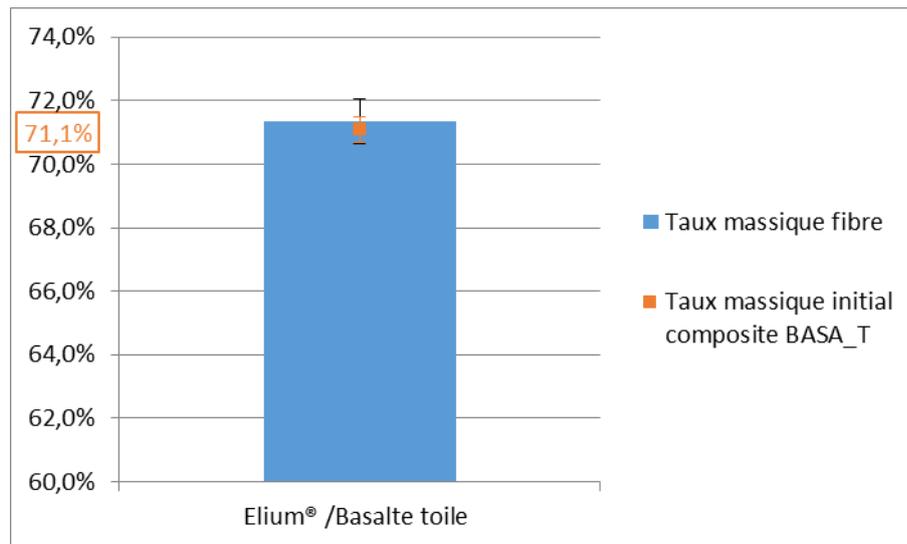


Figure IV-10 : Taux massique de fibres dans le composite Elium®/basalte toile

Les résultats des taux massiques de fibres dans chaque fraction broyée pour les 3 grilles (8, 6 et 4 mm) du composite Elium®/verre sont présentés dans la Figure IV-11 et comparés à celui du composite initial Elium®/verre noté VERRE_T, qui est de $65,7 \pm 0,5\%$

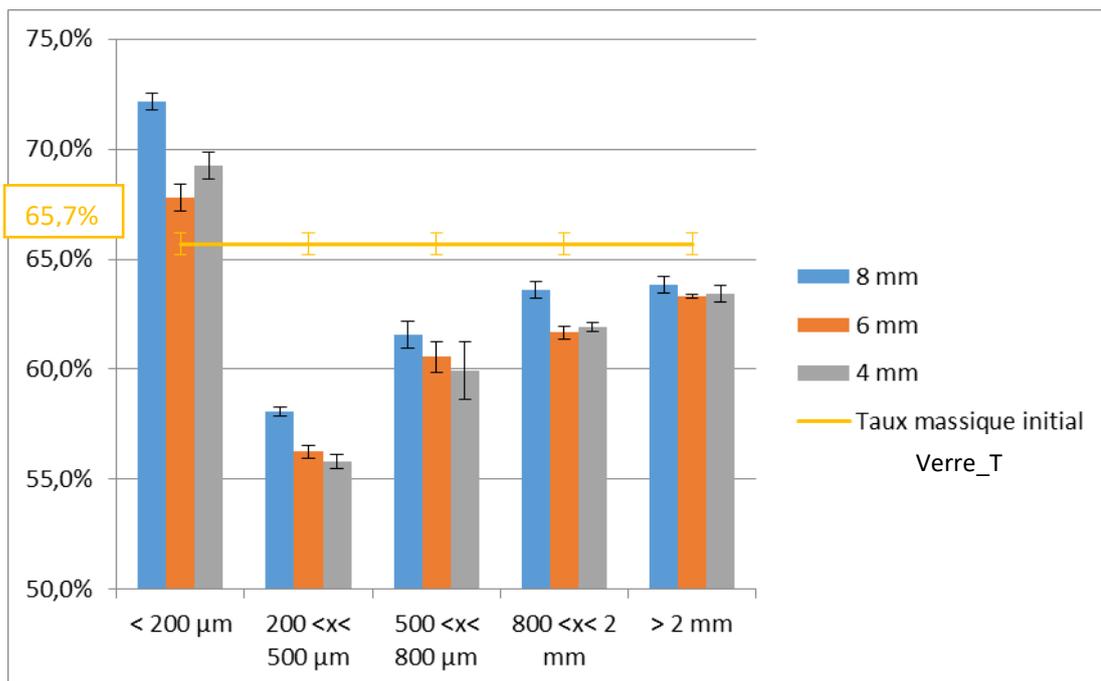


Figure IV-11 : Taux massique dans chaque classe granulométrique pour le composite Elium®/verre

Dans ce cas, une répartition des fibres plus nette est observable. Toutes les fractions, exceptée celle < 200 µm, ont un taux massique de fibres inférieur à celui du composite initialement infusé. Ainsi les fractions supérieures à celles de 200 µm se sont appauvries en fibres aux dépens de cette fraction. Par ailleurs, quelle que soit la grille utilisée, les taux de fibres restent sensiblement les mêmes.

IV.2.2. Propriétés mécaniques des composites de seconde génération intégrant des broyats recyclés

A partir des broyats de composite Elium®/verre et Elium®/basalte (toile et multiaxe), des composites à base de PA6 et 20% en masse de broyats ont été extrudés puis injectés dans les conditions décrites dans la partie II.4.1.5 du chapitre III. Le Tableau IV-4 présente l'ensemble des composites élaborés (selon le schéma de communiton présenté dans la partie II.4.1.3 du chapitre III) et les taux massiques réels de fibres correspondants.

Des composites dits de référence avec 20% en masse de fibres courtes commerciales de verre et de basalte ont été mis en œuvre dans les mêmes conditions.

Tableau IV-4 : Différents composites de seconde génération intégrant des broyats de composites Elium®/verre et Elium®/basalte toile et multiaxe et leurs taux massiques de fibre en comparaison avec les composites de référence

Dénomination	Broyats	Taux massique réel de fibres
BASA_REF	Fibres de basalte courtes	20%
BASA_M_Sup2mm	Fraction >2mm BASA_M	14,4 %
BASA_M_Sup800μ	Fraction >800μm BASA_M	14,3 %
BASA_T	Broyats BASA_T non tamisés	14,3 %
VERRE_REF	Fibres de verre courtes	20 %
VERRE_T_Sup2mm	Fraction >2mm VERRE_T	12,8%
VERRE_T_Sup800μ	Fraction >800μm VERRE_T	12,7 %

On observe que les composites de seconde génération présentent un taux massique de fibres inférieur aux composites de référence.

Suite à la mise en œuvre des matériaux par extrusion et injection dans une matrice PA6, différents essais sont réalisés pour déterminer les caractéristiques des matériaux. Ainsi, des essais de traction, de flexion et de DSC sont menés pour déterminer les caractéristiques mécaniques et thermiques des matériaux.

IV.2.2.1 Propriétés en traction

Les essais de traction sont effectués sur les composites PA6/broyats de composites Elium®/basalte (toile et multiaxe) et Elium®//verre (toile) pour les fractions supérieures à 2 mm et à 800 μm et sur les composites de référence PA6/fibres courtes commerciales de verre et basalte suivant la norme ISO 527.

Les courbes de traction obtenues sont présentées en Figure IV-12. Elles montrent que les matériaux ont un comportement de type fragile : la contrainte maximale est proche de la contrainte à la rupture.

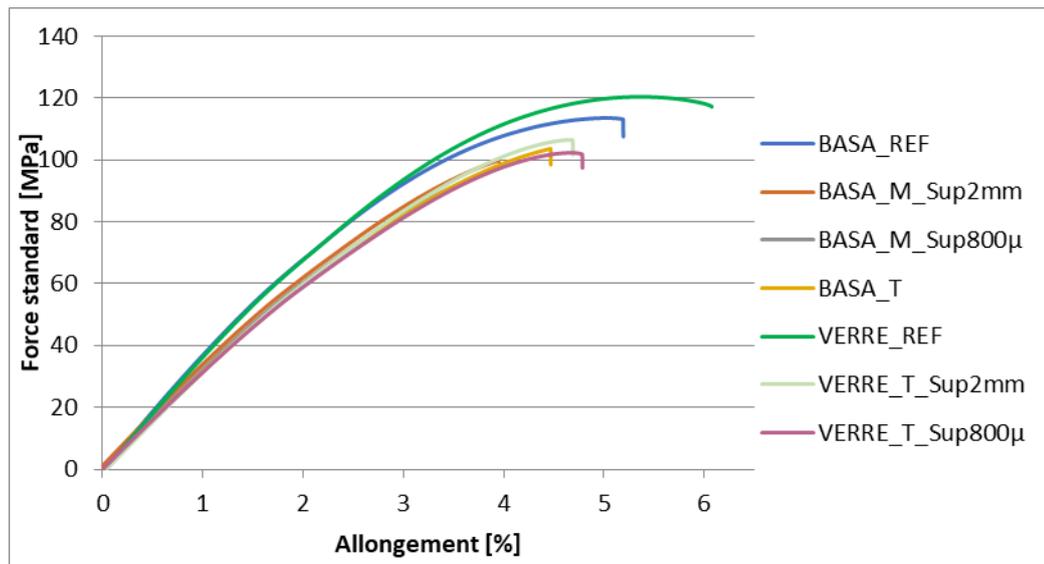


Figure IV-12 : Courbes contraintes en fonction de la déformation suivant les formulations des composites PA6/verre et PA6/basalte

La Figure IV-13 présente les modules d'Young des différents composites sous forme de « boîtes à moustaches ». Plusieurs observations sont faites.

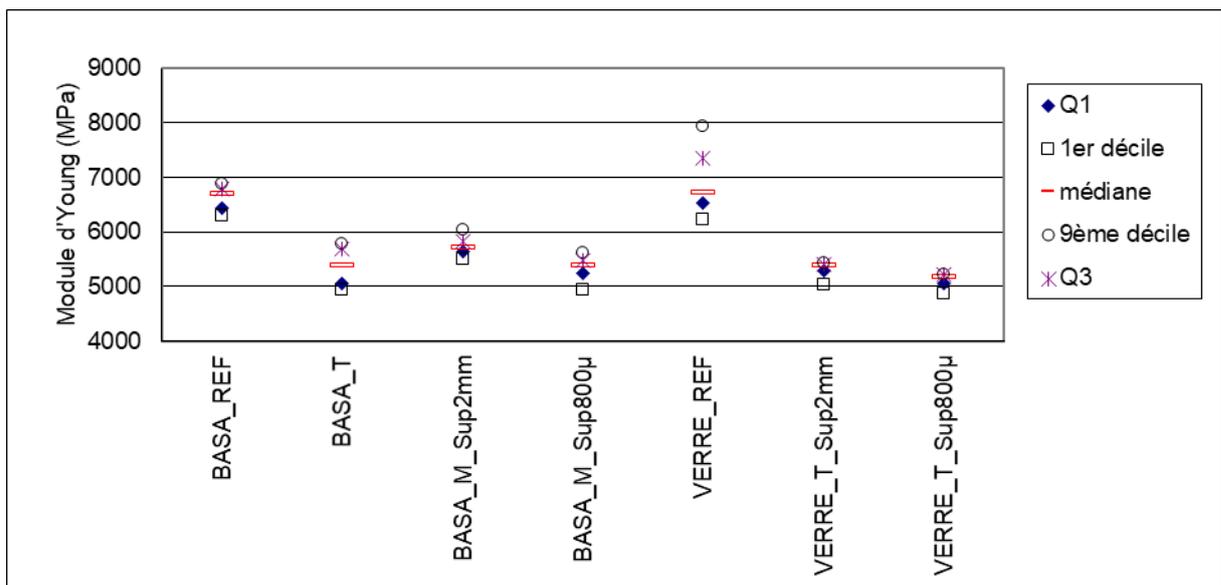


Figure IV-13 : Evolution du module d'Young des différents composites PA6/fibres recyclées (fractions Sup2mm et Sup800µ) en fonction de la nature de la fibre (verre, basalte) et de l'architecture (T : toile, M : multiaxe)

Tout d'abord, les composites de référence à base de fibres de basalte et de fibres de verre courtes non recyclées présentent des modules très proches, de l'ordre de 6700 MPa. Ensuite, quelle que soit la nature de la fibre recyclée (verre ou basalte), les formulations contenant des fibres recyclées ont un module d'Young inférieur à celui de leurs références (fibres non recyclées) respectives. La baisse est de l'ordre de 15 à 20% pour les composites de basalte et de 20 à 23% pour les composites à base de fibres de verre. Cette baisse est à relier avec le taux massique réel de fibres inférieur pour les composites contenant des fibres recyclées.

Concernant les composites contenant des fibres de basalte recyclées, la formulation avec la toile (BASA_T) a un module relativement proche du module obtenu avec les formulations avec le multiaxe (BASA_M). Cependant le module des composites avec la fraction supérieure à 2 mm (BASA_M_Sup2mm) est supérieur de 5% à celui des composites avec la fraction $800\mu\text{m} > x > 2\text{mm}$ (BASA_M_Sup800 μ), passant ainsi de 5700 MPa à 5400 MPa.

Cette même tendance est observée chez les composites à base de fraction de fibres de verre. Cet écart est de 4% entre les deux fractions.

La Figure IV-14 et la Figure IV-15 présentent les contraintes à la rupture et l’allongement maximal des éprouvettes testées. Comme pour le module, les contraintes à rupture et allongement maximal des composites de référence à base de fibres de basalte et de fibres de verre courtes non recyclées sont très proches.

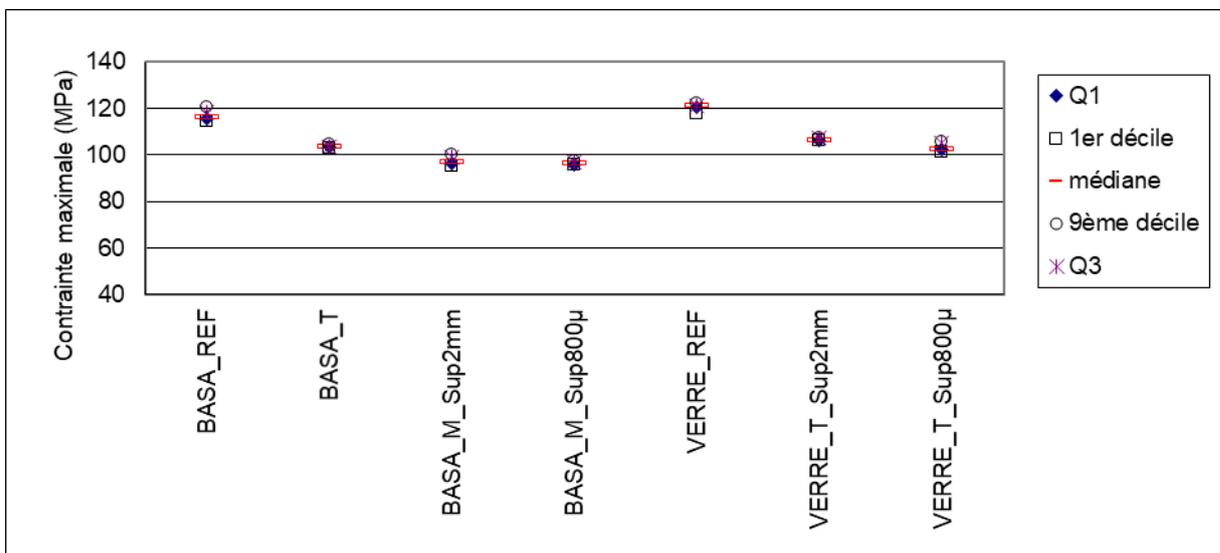


Figure IV-14 : Evolution de la contrainte maximale des différents composites PA6/fibres recyclés (fractions Sup2mm et Sup800 μ) en fonction de la nature de la fibre (verre, basalte) et de l’architecture (T : toile, M : multiaxe)

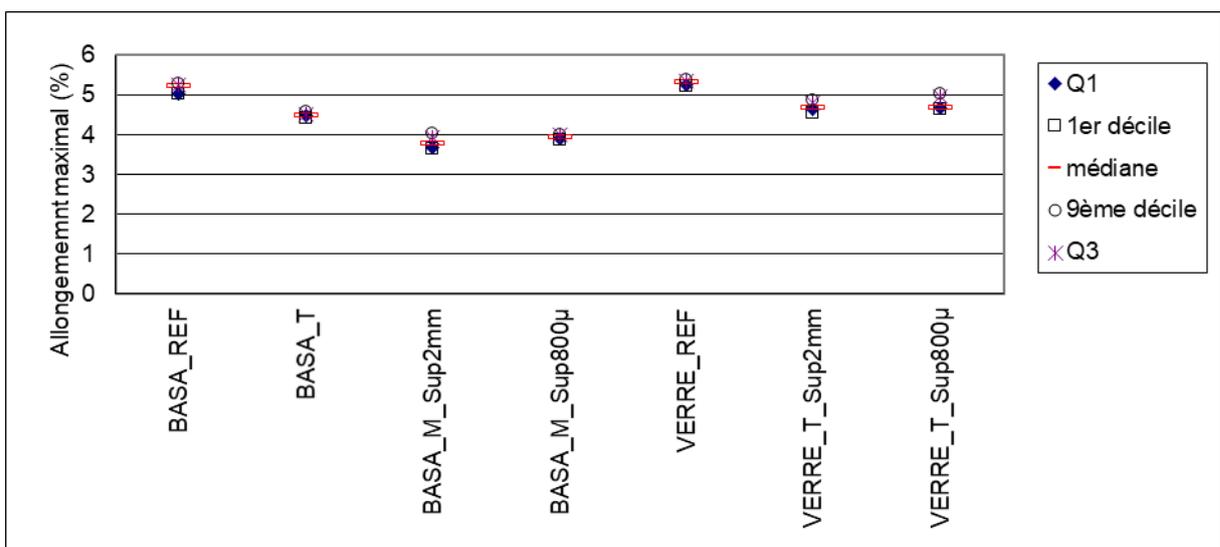


Figure IV-15 : Evolution de l’allongement maximal des différents composites PA6/fibres recyclés (fractions Sup2mm et Sup800 μ) en fonction de la nature de la fibre (verre, basalte) et de l’architecture (T : toile, M : multiaxe)

On observe que, quelle que soit la nature de la fibre, les formulations contenant des fibres recyclées possèdent des valeurs de module et d'allongement maximal inférieures à celles des références. Cette diminution est toutefois plus notable chez les composites contenant des fibres de basalte que pour ceux contenant des fibres de verre.

Dans le cas des composites contenant des fibres de verre, il est observé une diminution de l'ordre de 12 à 15% pour la contrainte et de 12% pour l'allongement entre la référence et les composites contenant des fibres de verre recyclées. Dans le cas des composites contenant des fibres de basalte, cette diminution s'étend de 11 à 17% pour le module d'Young et de 14% à 27 % pour l'allongement maximal.

Dans le cas des composites contenant des fibres de basalte, issues du composite BASA_T, la contrainte et l'allongement maximal sont légèrement supérieurs à ceux contenant les fractions tamisées issues du composite BASA_M (BASA_M_Sup2mm et BASA_M_Sup800 μ), respectivement de 6% et 8% pour la contrainte et l'allongement maximal.

Concernant les deux fractions tamisées BASA_M_Sup2mm et BASA_M_Sup800 μ , de même que pour le module, les composites avec la fraction supérieure à 2mm possèdent un module et un allongement légèrement supérieur à l'autre fraction. Les résultats ne sont cependant pas significatifs entre eux.

IV.2.2.2 Propriétés en flexion

Les essais de flexion sur les composites recyclés issus du broyage de basalte et verre et issus de fibres commerciales de référence ont été effectués suivant la Norme ISO 178.

Les courbes contrainte-déformation obtenues pour la flexion sont présentées en Figure IV-16. Comme pour les courbes de traction, une seule courbe est présentée par composite.

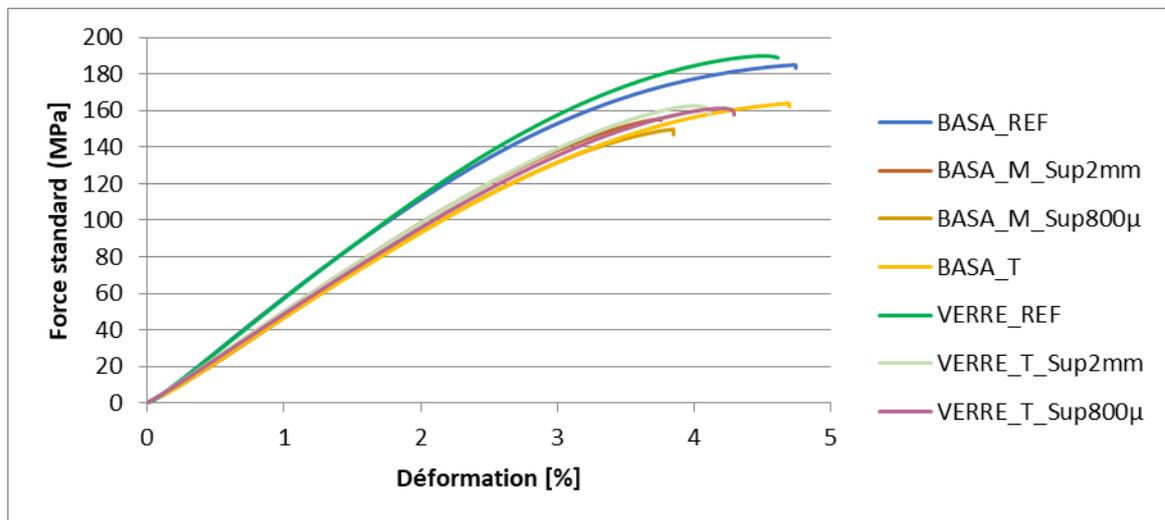


Figure IV-16 : Courbes de contrainte en fonction de la déformations obtenues pour chaque formulation de composite PA6/verre et PA6/basalte.

La Figure IV-17 présente les modules de flexion obtenus en fonction des formulations créées.

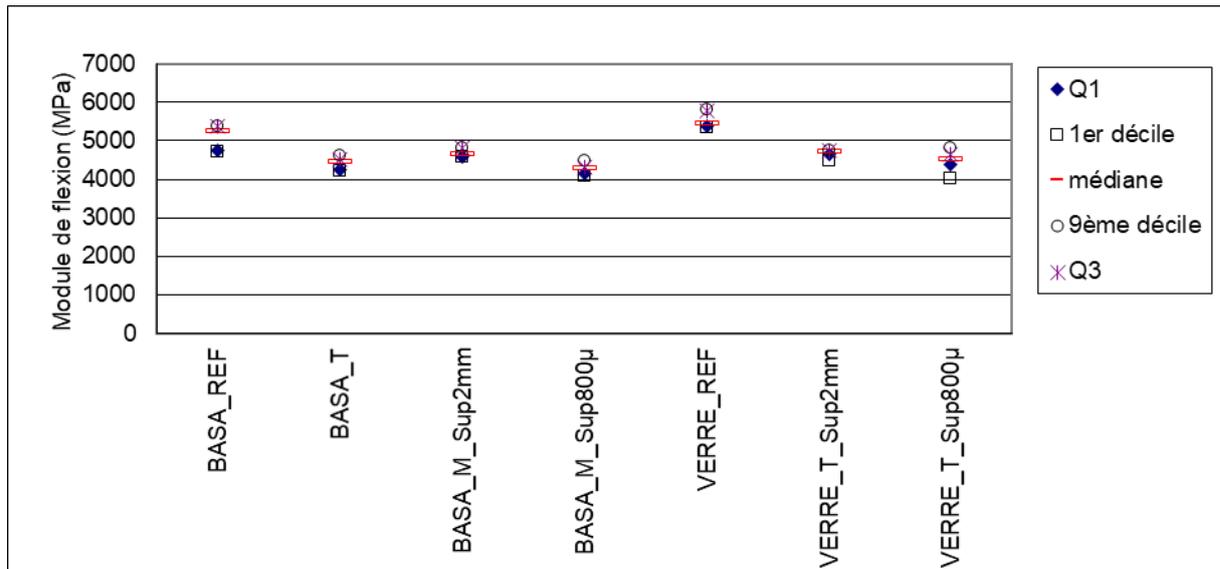


Figure IV-17 : Evolution du module de flexion des différents composites PA6/fibres recyclés (fractions Sup2mm et Sup800µ) en fonction de la nature de la fibre (verre, basalte) et de l'architecture (T : toile, M : multiaxe)

Les modules de flexion des composites de référence sont supérieurs à ceux des composites contenant des fibres recyclées, et ce, quelle que soit la nature de la fibre. Dans le cas des composites à base de fibres de verre recyclées, cette diminution s'étend de 13 à 17%. Dans le cas des composites à base de fibres de basalte recyclées, elle s'étend de 11 à 18%. Cette baisse est encore à relier avec le taux massique réel de fibres inférieur pour les composites contenant des fibres recyclées.

Concernant les fractions réincorporées, une tendance similaire peut être remarquée pour les composites de verre et de basalte. Les composites avec la fraction supérieure à 2 mm ont un module de flexion légèrement supérieur (4% pour le verre et 8% pour le basalte) aux composites contenant la fraction $2\text{mm} < x < 800\ \mu\text{m}$.

Enfin, les résultats obtenus avec le module de flexion laissent supposer que l'architecture textile des fibres n'a pas d'influence. En effet, le module de flexion obtenu avec les composites contenant de la toile de basalte (BASA_T) est similaire à celui obtenu avec les fractions contenant le multiaxe de basalte (BASA_M).

Le Tableau IV-5 présente les différentes grandeurs relatives au comportement des matériaux face à une sollicitation en flexion.

Tableau IV-5 : Figure récapitulatif des propriétés en flexion des différents composites PA6/fibres recyclés (fractions Sup2mm et Sup800µ) en fonction de la nature de la fibre (verre, basalte) et de l'architecture (T : toile, M : multiaxe)

	Module de flexion (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement maximal (%)	Contrainte à la déformation conventionnelle (3,5%)	Rupture ou non
BASA_REF	5100 ± 340	-	-	172 ± 5	Non
BASA_T	4420 ± 200	-	-	149 ± 2	Non
BASA_M_Sup2mm	4690 ± 130	155 ± 2	3,7 ± 0,2	153 ± 2	Oui
BASA_M_Sup800µ	4280 ± 220	151 ± 1	3,9 ± 0,1	148 ± 1	Oui

VERRE_REF	5560 ±240	190	4,5	171 ± 5	2 ruptures
VERRE_T_Sup2mm	4650 ± 170	160 ± 2	4,0 ±0,1	154 ± 2	Oui
VERRE_T_Sup800μ	4450 ± 430	163 ± 8	4,2 ± 0,1	154 ± 7	Oui

Dans le cas de la référence pour le verre (VERRE_REF), la rupture s'effectue pour un allongement proche de 4,7% (arrêt de l'essai selon la norme). Ainsi, dans certains cas, la rupture est observée avant l'arrêt de l'essai. Le fait que les éprouvettes se rompent ou non peut résulter de la cohésion des fibres au sein de la matrice et dépend ainsi de l'ensimage sur les fibres.

Il est constaté qu'il n'y a pas eu rupture pour BASA_T, alors que BASA_M_Sup2mm et BASA_M_Sup800μ se sont rompus, bien que les résultats soient relativement proches au niveau du module et de la contrainte à la déformation conventionnelle. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'il y ait une meilleure cohésion au sein de BASA_T. En effet, la plage de longueurs dans BASA_T est plus étendue que pour les broyats tamisés ; la compacité est donc plus grande dans ces derniers, favorisant ainsi la résistance à la flexion.

Afin de pouvoir mettre en évidence l'intérêt de l'incorporation de fibres recyclés via les broyats de composites Elium®/verre et Elium®/basalte par rapport à des fibres de verre et de basalte non recyclées, il est toutefois nécessaire de disposer de composites recyclés avec un taux massique réel de fibres recyclés de 20%, comme présenté dans la partie suivante.

IV.2.3. Mise en œuvre de composites recyclés chargés à 20%

Afin de comparer les propriétés des composites à taux massiques de fibres équivalent, la même démarche que précédemment a été appliquée mais uniquement pour les broyats du composite Elium®/basalte toile (non tamisés). Le protocole de broyage est le même à savoir : un seul broyage à une vitesse de 1500 tr/min avec une grille de 8 mm. Les conditions d'extrusion sont identiques à l'exception du débit d'introduction de la matière. En effet, pour 2 kg de PA6, 33 g de broyat ont été ajoutés chaque minute pendant 12 min.

Les conditions d'injection sont également identiques.

Le taux de fibres au sein du composite recyclé a été mesuré par des essais de calcination et vaut $22,6 \pm 1,64\%$. Le taux de renfort au sein de ces composite PA6/Basalte broyat issus de la toile) noté Basa_T_2, tend vers les composites de référence PA6/basalte (fibres courtes commerciales).

Les caractérisations mécaniques et thermiques ont ensuite été réalisées.

IV.2.3.1. Caractérisation mécanique en traction

Les modules d'Young et les contraintes maximales ont été calculés et comparés (Tableau IV-6) aux valeurs calculées sur les composites précédemment recyclés.

Tableau IV-6 : Comparaison des modules d'Young et contraintes maximales des composites PA6/Basalte

	Taux réel (Tmf)	massique de fibres	Module d'Young (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Déformation maximale (%)
BASA_REF	20%		6600 ± 300	117 ± 4	5 ± 0
BASA_T	14,3%		5364 ± 419	103 ± 1	4 ± 0
BASA_T_2	22,6%		6327 ± 127	117 ± 2	5 ± 0

Les performances en traction du composite recyclé BASA_T_2 sont proches de celles du composite de référence, montrant la très faible dégradation des propriétés mécaniques des composites recyclés.

IV.2.3.2. Caractérisation mécanique en flexion

Les modules de flexion sont donc calculés et comparés aux modules de flexion des composites premièrement recyclés. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-7 où est représenté en gras le composite chargé à 22,6%.

Tableau IV-7 : Figure récapitulatif des propriétés en flexion des différents composites PA6/fibres recyclés basalte comparé au composite PA6/basalte de référence

	Module de flexion (MPa)	Contrainte à la déformation conventionnelle (3,5%)	Rupture
BASA_REF	5100 ± 340	172 ± 5	Non
BASA_T	4420 ± 200	149 ± 2	Non
BASA_T_2	5600 ± 141	177 ± 4	Non

Le module et la contrainte de flexion du composite recyclé sont 10% et 3 % supérieures respectivement à celle du composite de référence. Une nouvelle fois, les propriétés du composite recyclés sont comparables à celles du composite de référence. Il n'y a pas de perte de performance mécanique après le broyage mécanique.

IV.2.3.3. Comportement thermique

Des analyses par DSC ont été effectuées et dont les conditions sont décrites dans la section II.5.4.1. Dans le Tableau IV-8 présente les résultats.

Tableau IV-8 : Tableau des températures de fusion, et taux de cristallinité du PA6 et des composites de référence PA6/basalte et issus du broyage

	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Tmf (%)	Xc (%)
PA6 pur	223,99 ± 0,41	81,27 ± 23,28	0	42,77 ± 12,25

BASA_REF	224,61 ± 0,58	51,57 ± 2,84	20	27,14 ± 1,50
BASA_T	225,31 ± 1,94	67,97 ± 0,74	14,3	35,78 ± 0,34
BASA_T_2	227,02 ± 1,31	55,11 ± 3,22	22,6	34,27 ± 1,69

Habituellement le taux de cristallinité du PA6 est compris entre 30% et 40% [115]. Le PA6 utilisé possède un taux de cristallinité de 42,77%.

Ajouter du renfort diminue la cristallinité du PA6. Cependant entre les composites de référence et les composites issus du broyats la cristallinité augmente de 32% pour le composite BASA_T et de 26% pour le composite BASA_T_2. La différence est plus marquée avec un composite moins chargé. Il est connu qu'augmenter le taux de cristallinité d'un composite augmente ses performances mécaniques. Dans le cas de ces composites, cela ne semble pas être le cas étant donné les valeurs proches.

IV. 3. Recyclage chimique par Dissolution

L'étude du recyclage par dissolution n'a été appliquée qu'au cas des composites Elium®/basalte toile. Cette étude a fait l'objet d'une publication « Chemical Recycling of Vacuum-Infused Thermoplastic Acrylate-Based Composites Reinforced by Basalt Fabrics »[116].

Différents paramètres ont été étudiés : le choix du solvant, le ratio composite/solvant, le temps de dissolution, la température de dissolution et la méthode de dissolution. Pour ce dernier paramètre, il s'agira de s'intéresser à l'utilisation d'une agitation mécanique ou non (simple trempage) d'une part et d'ultrasons d'autre part pour faciliter la dissolution. Le moment de l'application du traitement par ultrasons est également un paramètre considéré. Le but est de comparer l'efficacité de différents protocoles de dissolution en termes de pourcentage de dissolution (% D) et de taux de résine résiduelle (% RR) (grandeurs définies dans le chapitre III).

Une fois le protocole de dissolution déterminé, les tissus de basalte extraits ont été observés par MEB et le taux de résine résiduelle (%RR) a été évalué. La résine récupérée quant à elle a été caractérisée par FTIR et SEC. Enfin, de nouveaux composites dits de seconde génération sont mis en œuvre à partir des tissus récupérés à l'issue du protocole de dissolution. Ces composites sont ensuite caractérisés sur le plan des propriétés (thermo)mécaniques.

IV.3.1. Détermination du protocole de dissolution des composite Elium®/basalte

IV.3.1.1 Influence de la nature du solvant

Différents solvants sont sélectionnés en fonction de leur pouvoir de dissolution sur les méthacrylates, leur niveau de toxicité ou encore la température d'ébullition.

L'acétone a été pris comme référence. Trois séries de dissolution à température ambiante et sans agitation sont réalisées pour chaque solvant : l'acétate d'éthyle et la méthyl éthyl cétone (MEK).

La Figure IV-18 présente de pourcentage de dissolution (%D) en fonction du temps de dissolution pour un ratio composite:solvant de 1 :4. Les résultats montrent que le MEK est le solvant le plus efficace aux temps courts (%D de 80% après 16h de dissolution). A partir de 24h, la cinétique de dissolution est proche pour

les 3 solvants. Ainsi, il apparaît plus intéressant d'utiliser la MEK car elle permet de réduire le temps de dissolution. L'acétone est efficace à 24h. L'acétate d'éthyle nécessite des temps de dissolution plus longs pour atteindre 80% de taux de dissolution (72h). Toutefois, pour le reste de la thèse, l'acétone a été sélectionné en raison de son faible cout et de sa toxicité limitée.

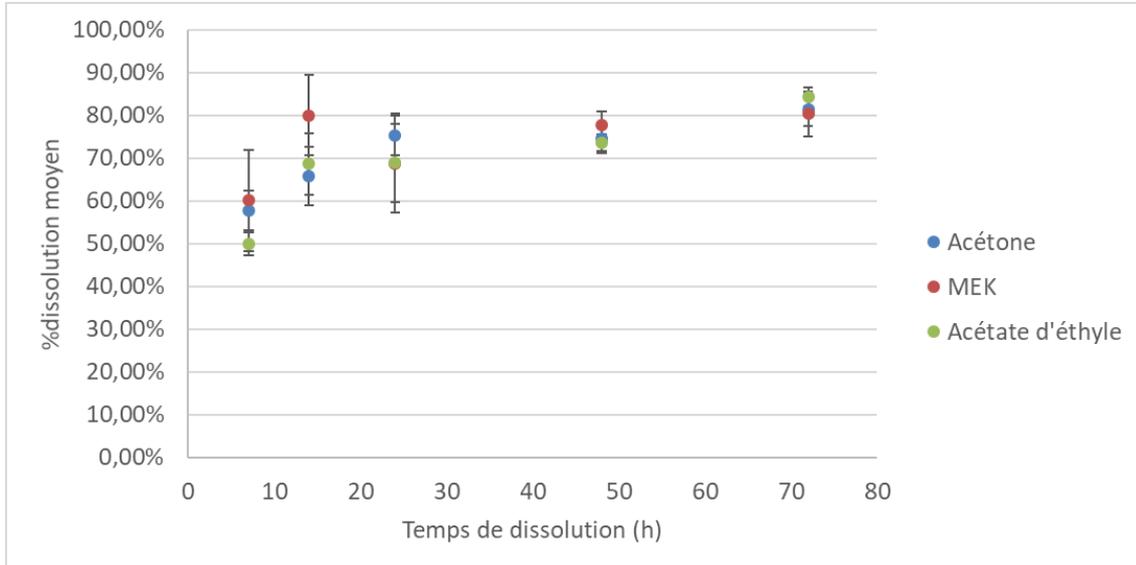


Figure IV-18 : comparaison des profils de dissolution moyens pour le MEK, l'acétone et l'acétate d'éthyle du composite Elium®/basalte au ratio 1 :4

IV.3.1.2 Influence de la méthode de dissolution

Un système d'agitation par ultrasons a été appliqué à différentes étapes clés de la dissolution pendant 3 min : au début, et à la fin de la dissolution, pour un ratio « composite : acétone » de 1 :4. L'efficacité de la dissolution est rapportée sur la

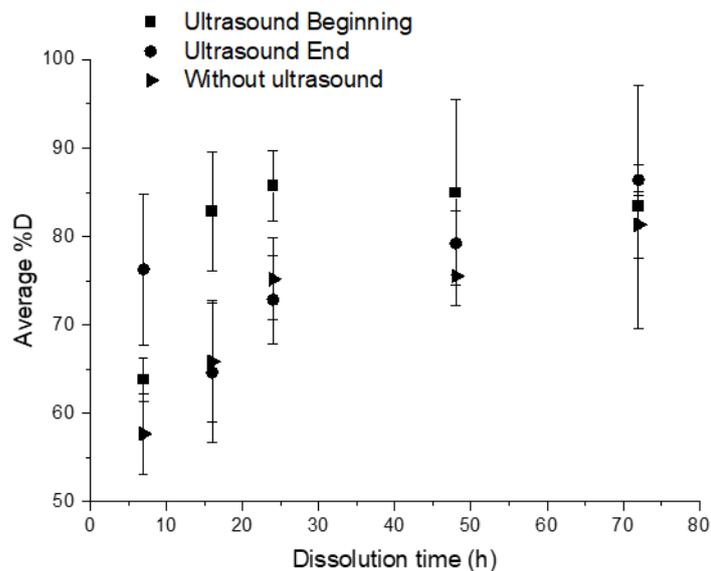


Figure IV-19. Les profils de dissolution sont comparés à un échantillon uniquement trempé dans de l'acétone sans utilisation d'ultrasons.

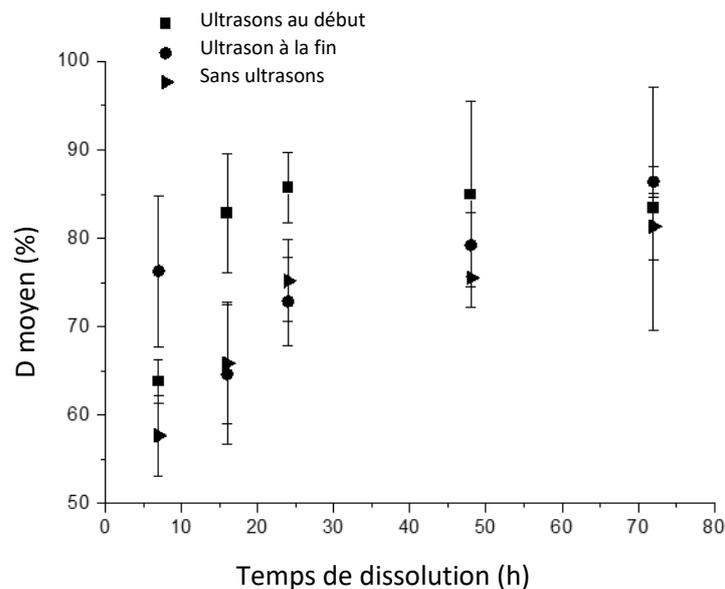


Figure IV-19 : Influence des différentes conditions ultrasonores sur le %D moyen en fonction du temps de dissolution pour un ratio « composite : acétone » de 1 : 4.

Lorsqu'aucune agitation ou chauffage n'est appliqué, le temps d'induction est d'environ 72 h et le %D associé est de $81,3 \pm 3,7 \%$. De plus, un colmatage de la résine sur les parois peut être observé à des temps de dissolution supérieurs à 24 h, en raison de la plastification du polymère avec le solvant.

Pour des temps inférieurs à 24 h, une différence significative peut être observée selon que les ultrasons sont appliqués en début ou en fin de dissolution. L'application d'ultrasons en fin de dissolution est plus efficace que les ultrasons en début de dissolution pour un temps de dissolution de 7h ($76,3 \pm 8,6 \%$ contre $63,8 \pm 2,4 \%$ de dissolution, respectivement). Cette tendance s'inverse à partir de 16h. De plus, les %D moyens dans le cas des ultrasons en début de dissolution sont plus élevés que ceux obtenus en absence d'ultrasons quel que soit le temps de dissolution, par rapport au cas avec ultrasons en fin de dissolution. Ceci prouve l'efficacité des ultrasons en général sur la cinétique de dissolution de la résine. L'écart type correspondant à chaque valeur de %D moyen dépend de la capacité de la résine à se colmater sur les parois du réacteur. Ce phénomène tend à diminuer lorsque le volume de solvant augmente ou que le temps de dissolution augmente ou qu'un système d'agitation mécanique est appliqué.

Ainsi, les ultrasons en début de dissolution ont une efficacité réelle pour un temps de dissolution de 16h, alors que les ultrasons en fin de dissolution montrent une efficacité sur la dissolution de la résine pour un temps de dissolution de 7h.

L'usage des ultrasons en début de dissolution limite l'endommagement des tissus de basalte (Figure IV-20 a) comme observé sans ultrasons (Figure IV-20 c). Seules quelques fibres sur les bords du tissu se sont détachées. Au contraire, la Figure IV-20 b) montre des fibres en « touffe » après dissolution avec des ultrasons appliqués à la fin de la dissolution. La taille des échantillons doit être prise en compte. En effet, avec des échantillons de composite de plus grande taille, il devrait être possible de récupérer des tissus non endommagés en enlevant les bords de tissu endommagés. En l'absence d'ultrasons, on observe également que les couches textiles collent ensemble en raison d'un %RR plus élevé, limitant l'intérêt de leur utilisation pour des composites de seconde génération.

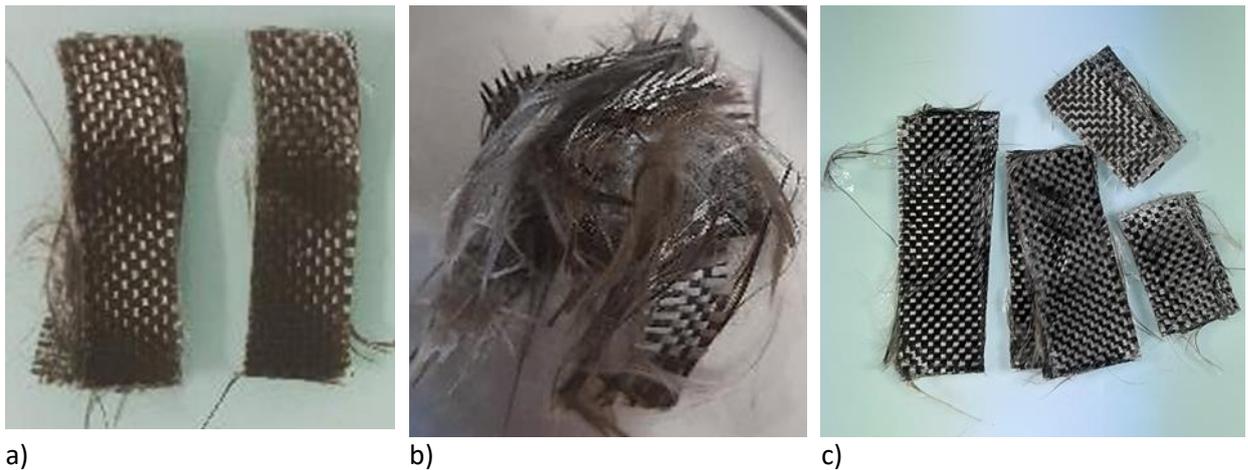


Figure IV-20 : Fibres de basalte récupérées (a) après recyclage 16 h aux ultrasons en début de dissolution, (b) après recyclage 7 h aux ultrasons en fin de dissolution et (c) après 24h recyclage sans ultrasons. Un ratio de 1:4 est considéré pour chaque photo.

IV.3.1.3 Influence du rapport « Composite : Acétone »

L'influence du ratio « composite : solvant » est étudiée dans le cas de l'application d'ultrasons en fin de dissolution pendant 3 min. Ainsi, l'évolution du %D en fonction du temps de dissolution est tracée dans chaque cas et permet de comprendre la cinétique de dissolution de la résine, comme le montre la

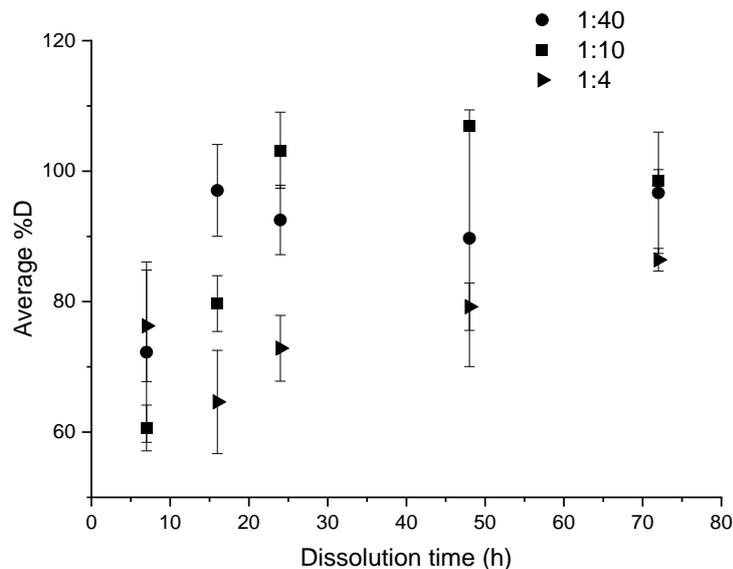


Figure IV-21. La Figure IV-22 permet d'observer l'aspect visuel relatif de résine dissoute après évaporation du solvant. Les résultats montrent que le %D moyen augmente avec le temps de dissolution quel que soit le ratio « composite : solvant » même en considérant l'écart type élevé. De plus, plus le volume de solvant est élevé, plus la valeur %D moyenne est élevée. Comme expliqué par Mil-ler-Chou et Koenig [117], la dissolution d'un polymère dans un solvant résulte de deux principaux processus de transport : la diffusion du solvant et le démêlage de la chaîne. Au contact d'un solvant thermodynamiquement compatible (PMMA avec acétone dans notre cas), le solvant diffuse dans le polymère. Tout d'abord, une couche gonflée semblable à un gel est formée (Figure IV-22-a). Puis, après un certain temps d'induction, le polymère est solubilisé (Figure IV-22b-) et c).

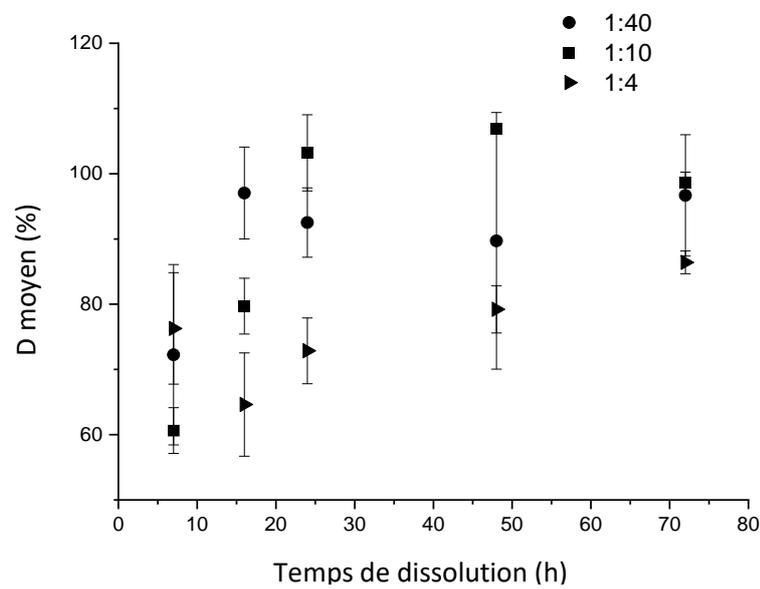


Figure IV-21 : Influence du rapport « composite : acétone » sur le %D moyen en fonction du temps de dissolution pour les ultrasons en fin de dissolution.



a) b) c)
Figure IV-22 : Dissolution de la résine Elium® pendant 24h avec de l'acétone à différents ratios "résine:solvant" : (a) 1:1, (b) 1:2 et (c) 1:4.

Une comparaison des trois ratios : 1:4, 1:10 et 1:40 permet de déterminer le plus intéressant (

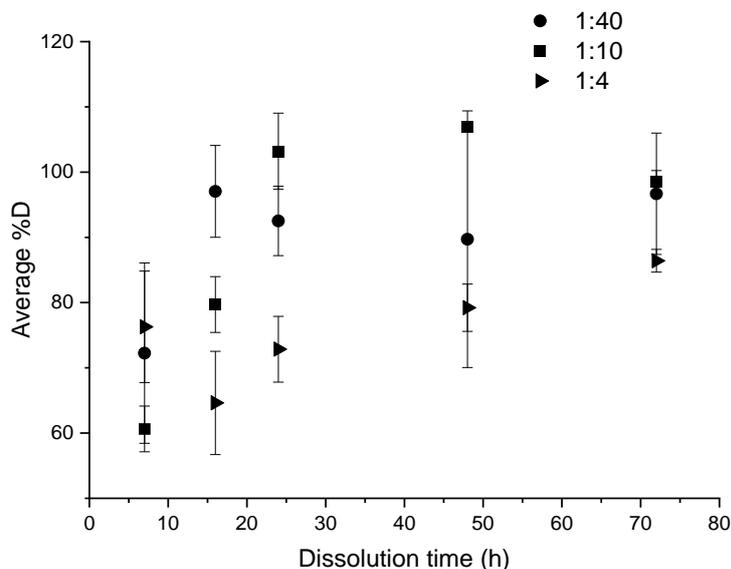
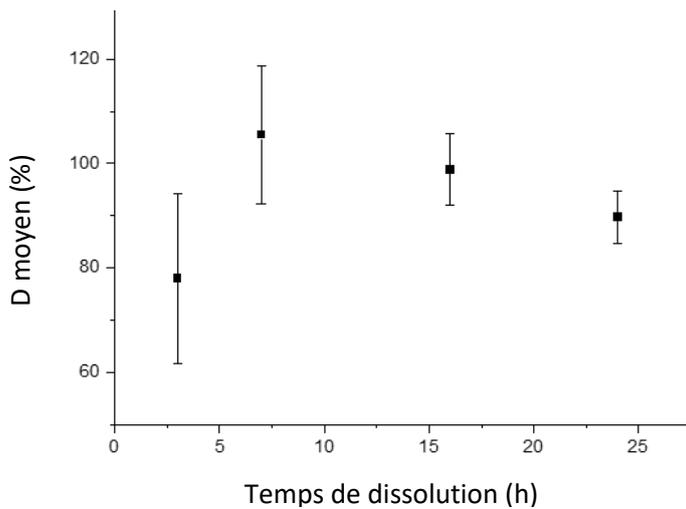


Figure IV-21), dans le cas d'une échographie en fin de dissolution. Après 7h de dissolution, il n'y a pas de différence significative entre le taux de dissolution moyen pour les rapports 1:4 et 1:40, ce qui permet d'atteindre un %D satisfaisant, supérieur à 60%. A partir d'une durée de 16 h, les profils de dissolution deviennent plus distincts. Lorsque le rapport 1:40 atteint déjà 100% de dissolution, les rapports 1:10 et 1:4 ne permettent d'atteindre que 80% et environ 60% de dissolution, respectivement. Aux instants supérieurs à 48h, la valeur moyenne du %D converge vers plus de 80%, voire proche de 100% pour des rapports 1:40 et 1:10. Certaines valeurs de %D sont supérieures à 100% et cela est attribué à une légère accumulation de résine sur la verrerie après plusieurs dissolutions.

Un rapport de 1:4 et dans une moindre mesure un rapport de 1:10 sont des conditions de dissolution intéressantes pour des raisons économiques et environnementales pour une montée en gamme du fait de la réduction de solvant utilisé. Cependant, la cinétique de dissolution est alors nettement plus faible, surtout dans le cas du rapport 1:4. Pour ce dernier, 48h sont nécessaires pour atteindre un %D moyen supérieur à 80%. Ainsi, le rapport 1:10 apparaît comme un bon compromis en termes de cinétique de dissolution et de volume utilisé avec 80% de dissolution atteint après 16h.

IV.3.1.4 Influence de l'agitation mécanique

Le profil de dissolution moyen de la Figure IV-23-a) montre un %D moyen proche de 80 % après 3 h de dissolution et une dissolution complète pour un temps de dissolution de 7 h. Des valeurs légèrement supérieures à 100 % sont, comme précédemment, attribuées au fait que de petites quantités de résine s'accumulent sur la verrerie pendant le processus de dissolution, malgré un lavage soigneux. Ensuite, les valeurs %D diminuent pour les temps de dissolution supérieurs à 7 h. Le temps de dissolution optimal requis pour la dissolution totale de la résine dans ce protocole est d'environ 7 h. Après recyclage, aucun endommagement des tissus (Figure IV-23-b) n'est révélé.



a)

b)

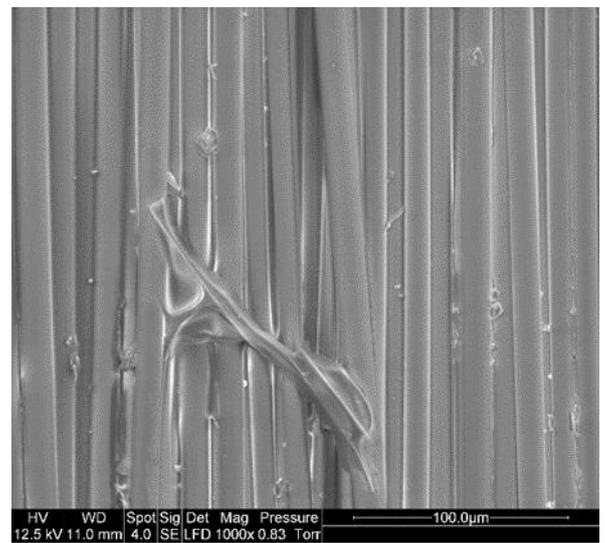
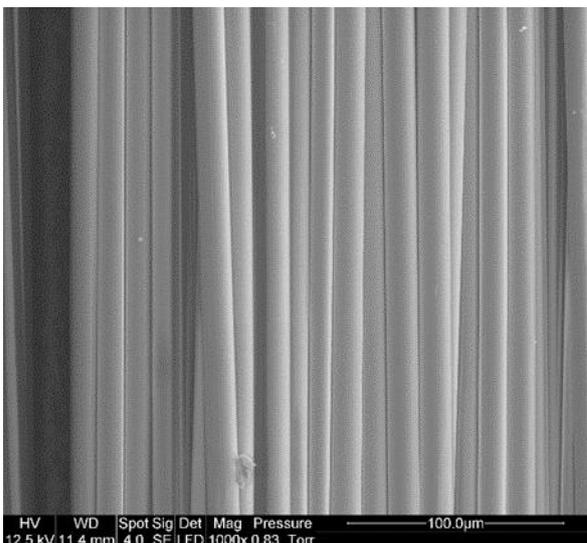
Figure IV-23 : a) Evolution du %D moyen en fonction du temps de dissolution pour agitation mécanique pour un rapport de 1:40, (b) Tissus obtenus après la dissolution complète

IV.3.2. Caractérisation des tissus de basalte recyclés

Deux méthodes sont utilisées pour caractériser la résine résiduelle à la surface des fibres recyclées : la perte au feu en termes quantitatifs et les observations MEB en termes qualitatifs.

IV.3.2.1 Observations MEB des tissus de basalte récupérés

Les observations MEB permettent de confirmer la présence de résine à la surface des fibres après recyclage. Pour comprendre l'influence du processus de dissolution sur le %RR, une comparaison est faite entre les fibres de basalte vierges et les fibres de basalte après dissolution de la résine en présence d'acétone (rapport 1:4) pendant 24 h (Figure IV-24). Une couche de résine résiduelle est facilement observable sur les fibres recyclées, en comparaison des fibres vierges.



a)

b)

Figure IV-24 : Image MEB de (a) fibres de basalte vierges, (b) fibres de basalte recyclées dissoutes dans de l'acétone pendant 24 h à un rapport de solvant de 1:4

La Figure IV-25 montre des observations MEB de tissus de basalte après dissolution dans différentes conditions. Les cercles rouges indiquent la localisation de la résine résiduelle correspondant à la zone la plus sombre. On observe une faible quantité de résine résiduelle. L'acétone semble avoir mieux dissous la résine à la surface des couches de tissu qu'entre les fibres d'un même tissu. Ceci est confirmé par un test manuel de souplesse et la possibilité de séparer les couches de fibres juste après la dissolution. Les couches sont plus difficiles à plier lorsqu'il y a un film de résine résiduelle. La diffusion du solvant est en effet plus difficile dans la masse de l'échantillon, de sorte qu'une plus grande quantité de résine reste dans la masse. Cependant, l'agitation mécanique tend à limiter ce phénomène. Sur le reste du tissu recyclé, aucune trace de résine résiduelle n'a été mise en évidence.

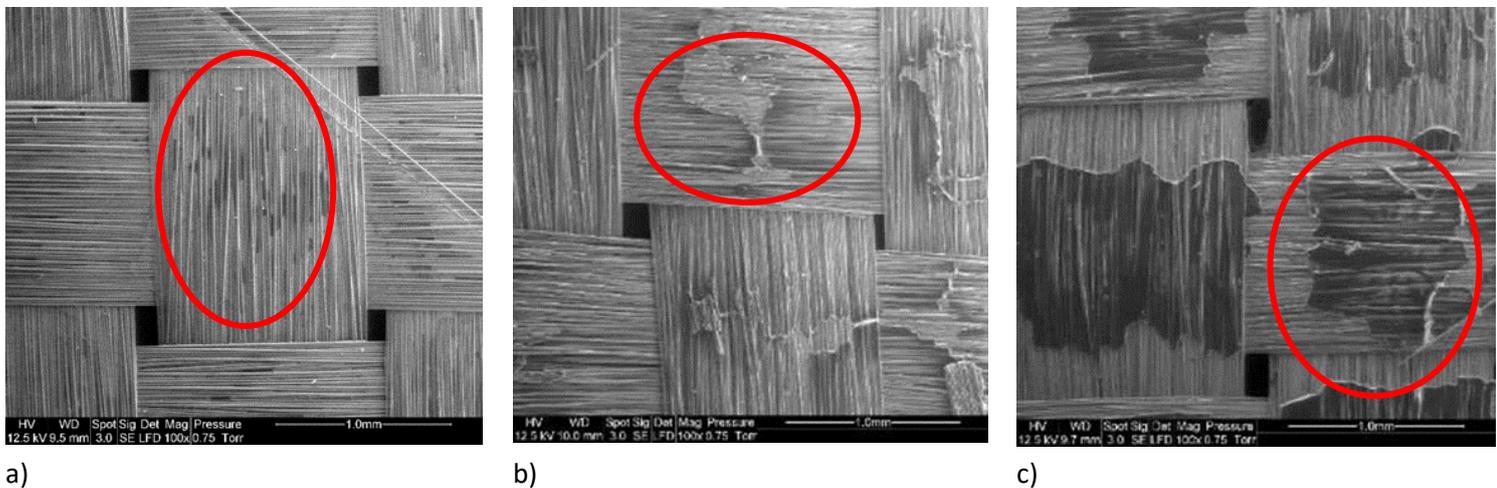


Figure IV-25 : Image MEB de (a) Fibres de basalte récupérées par agitation mécanique (rapport 1:40) pendant 7 h, (b) Fibres de basalte récupérées aux ultrasons au début de la dissolution (rapport 1:4) pendant 16 h et (c) Basalte fibres récupérées aux ultrasons en fin de dissolution (rapport 1:4) pendant 7 h.

Dans le cas du recyclage aux ultrasons en début de dissolution (Figure IV-25-b), des amas de résine sont en quantité un peu plus importante que dans le cas du recyclage aux ultrasons en fin de dissolution (Figure IV-25-c).

IV.3.2.2 Taux de résine résiduelle sur les tissus de basalte

La quantité de résine résiduelle sur des tissus de basalte après dissolution de la résine a été déterminée par perte au feu. Différentes conditions de dissolution (avec ou sans ultrasons) ont été comparées pour un rapport composite : solvant de 1:4.

D'après la Figure IV-26, le %RR moyen est stable autour de 2 % quelles que soient les conditions de dissolution. Cependant, il reste plus élevé dans le cas d'un recyclage avec ultrasons en début de dissolution, surtout à 7h où le %RR est très élevé (11%) et où l'écart type est également très élevé. A partir de 16h, il n'y a pas de grande différence dans l'évolution du taux de résine résiduelle en fonction des conditions de dissolution.

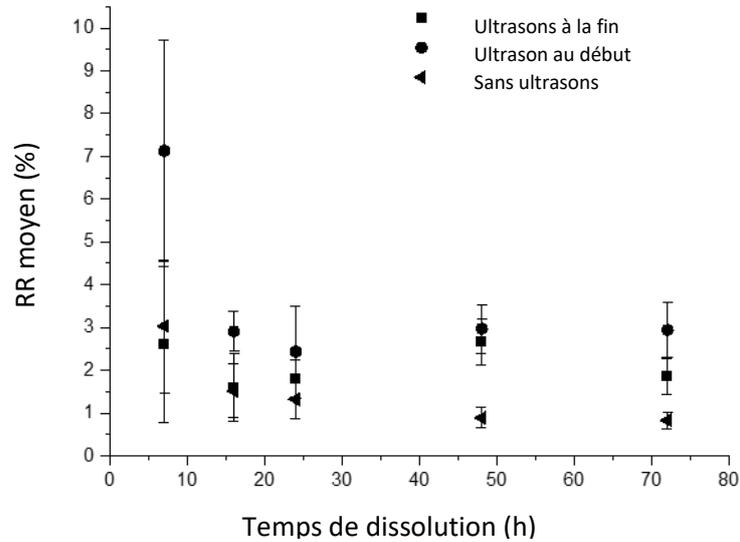
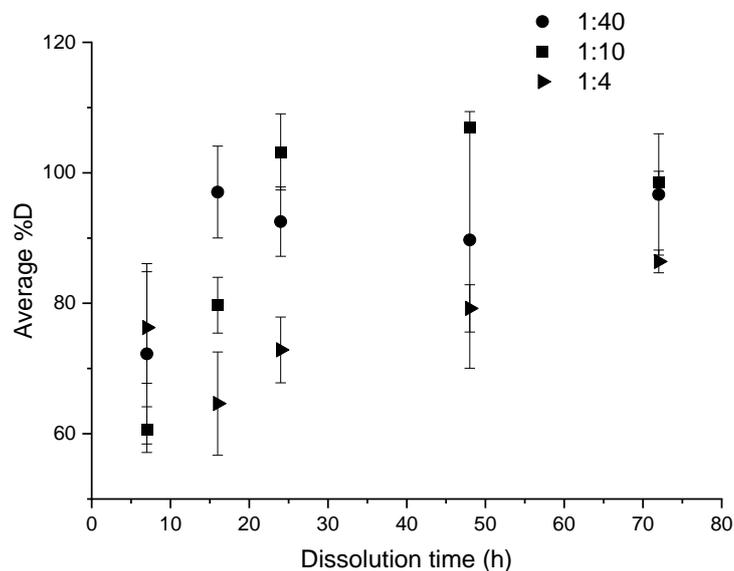


Figure IV-26 : Influence de différentes conditions ultrasonores sur le taux de résine résiduelle (%RR) moyen en fonction du temps de dissolution pour le rapport composite : acétone de 1:4.

De ces résultats, aucune réelle efficacité des ultrasons sur le taux de résine résiduelle ne peut être discernée. De plus, dans le cas d'un recyclage sans ultrasons, la teneur résiduelle en résine est toujours plus faible que dans le cas d'un recyclage avec ultrasons.

En général, la quantité de résine résiduelle sur les fibres diminue avec le temps de dissolution, ce qui est cohérent avec les profils



de dissolution moyens (

Figure IV-21). Les ultrasons ne réduisent pas de manière significative la teneur en résine résiduelle sur les fibres. Cependant, l'utilisation des ultrasons au début du processus de dissolution semble augmenter le %D moyen, quel que soit le temps de dissolution par rapport à un appareil sans ultrasons. Les ultrasons semblent améliorer la récupération de la résine dans le milieu sans nécessairement diminuer le taux de résine résiduelle à la surface des fibres.

Dans le cas du recyclage avec agitation mécanique, une très faible quantité de résine se trouve sur les fibres, même à 3 h de recyclage (Figure IV-27), ce qui est confirmé par analyse MEB.

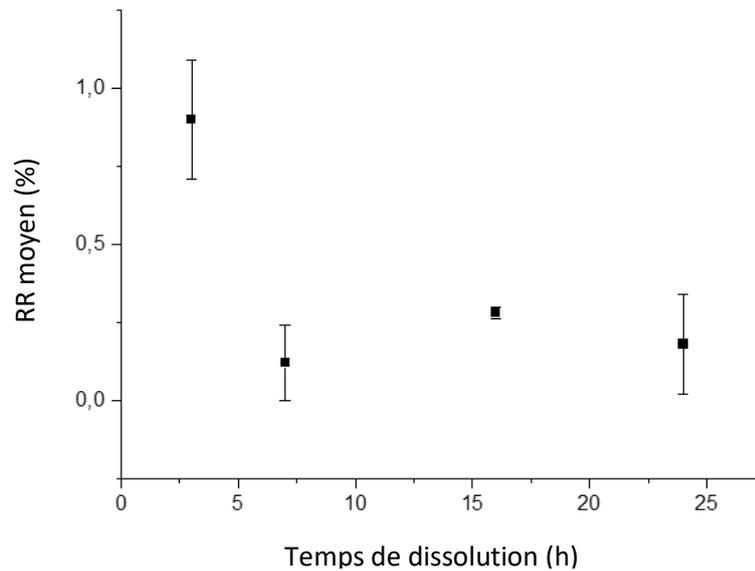


Figure IV-27 : Evolution du taux de résine résiduelle (%RR) moyen en fonction du temps pour un recyclage avec agitation mécanique et acétone dans un rapport de 1:40.

IV.3.3. Caractérisations des phases recyclées

IV.3.3.1 ATR IRTF

L'analyse infrarouge permet de comprendre l'influence de la dissolution de l'acétone sur la composition chimique de la résine. Une dissolution simple a été réalisée pendant 24 h à un ratio « composite : acétone » de 1:4 (Figure IV-28). Le pic de référence est le pic à 1720 cm^{-1} , qui est associé aux liaisons C=O de la fonction méthacrylate.

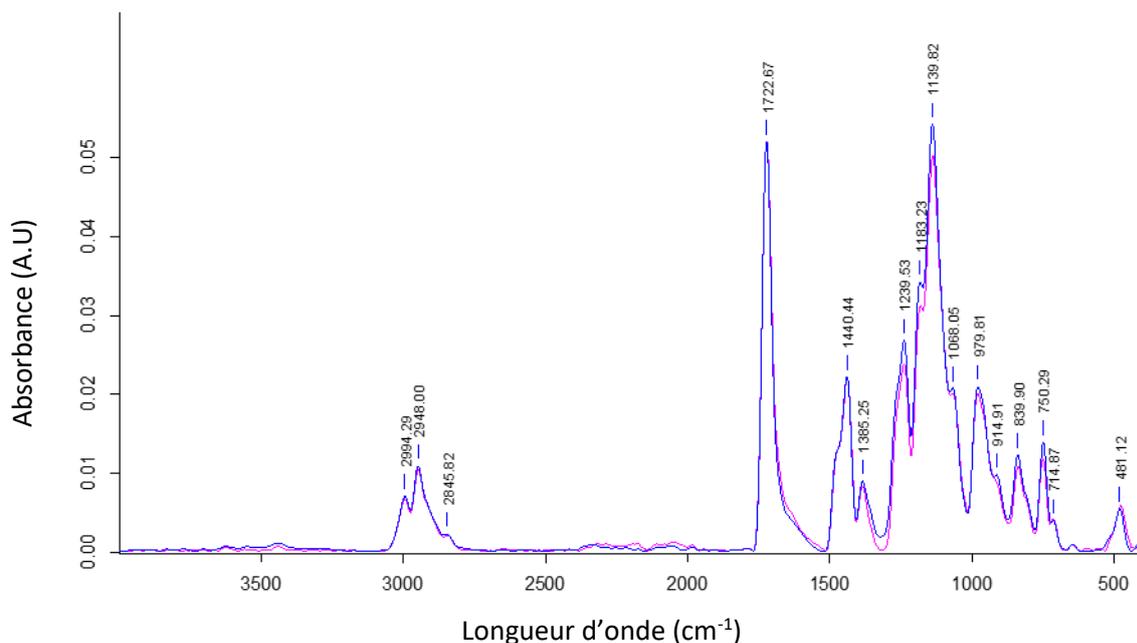


Figure IV-28 : Spectre d'absorbance ATR FTIR de l'Elium® vierge en bleu et de l'Elium® après 24h de dissolution simple dans l'acétone 1:4 en rose

Une identification des pics permet de retrouver des fonctions chimiques communes entre Elium® recyclé et vierge. Le pic à 1140 cm^{-1} est associé à la liaison C–O–C, à 1450 cm^{-1} à la liaison C–H (mode flexion), et surtout aux quatre pics distincts des liaisons CH_3 et CH_2 (allongement C–H) entre 2800 et 3000 cm^{-1} .

On constate que les trois pics à 1361 cm^{-1} , 911 cm^{-1} et 715 cm^{-1} ont disparu dans le spectre de l'Elium® recyclé. Le premier pic est attribué aux liaisons C–H Csp3 et le second aux liaisons C–H Csp2. Sinon, les autres pics des deux spectres fusionnent. De plus, les petites chaînes, les résidus de monomères et certains additifs tels que le citral peuvent probablement migrer hors du polymère. En conclusion, la composition chimique de l'Elium® récupéré après dissolution dans l'acétone est proche de celle de l'Elium® vierge.

IV.3.3.2 SEC

La dissolution des échantillons de résine dans l'acétone couplée à une agitation mécanique ou aux ultrasons peut avoir une influence sur la structure chimique du polymère. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permet de comprendre si une dégradation du polymère peut se produire. Ainsi, l'évolution de Mn, Mw, mais aussi la polydispersité (Tableau IV-9) et la distribution des masses moléculaires (Tableau IV-9) permet d'avoir une vue d'ensemble des mécanismes de dégradation lors de la dissolution.

Tableau IV-9 : Poids moléculaires moyens en nombre (Mn) et en poids (Mw) et polydispersité (PD) de la résine vierge et recyclée après dissolution.

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PD
Ultrasons au début acétone 1:4 16 h	67790	189140	2.8
Agitation mécanique acétone 1:40 7 h	61890	217440	3.5
Elium® vierge	85600	213200	2.5

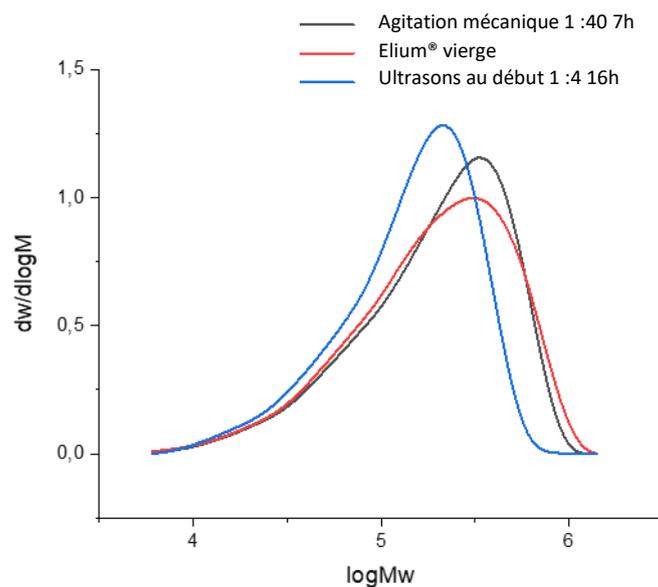


Figure IV-29 : Distribution des masses moléculaires de la résine vierge et recyclée après dissolution.

Dans les deux cas de recyclage, l'indice de polydispersité augmente. Les courbes de distribution des masses moléculaires ne montrent pas la formation de molécules plus petites mais plutôt de molécules plus grosses dans le cas du recyclage avec application des ultrasons. Ainsi, dans ce cas, des recombinaisons ou des réactions intermoléculaires peuvent avoir lieu. Après recyclage, la distribution des masses moléculaires reste unimodale. Dans le cas du recyclage avec agitation mécanique, la taille des molécules est similaire à celle de l'Elium® vierge.

Dans le cas de l'agitation mécanique seule, M_w reste constant et M_n diminue (-28%). Ainsi, ce système d'agitation n'implique aucune dégradation des chaînes polymères mais permet un désenchevêtrement plus rapide des chaînes macromoléculaires lors de la dissolution.

Dans le cas d'un recyclage aux ultrasons en début de dissolution, M_w (-21%) et M_n (-11%) diminuent. Ainsi, le polymère pourrait se dégrader et entraîner la création de molécules plus petites. D'après la littérature [117], seules les chaînes longues peuvent être affectées par les ultrasons. Ainsi, l'hétérogénéité en termes de masses moléculaires diminue. En effet, l'indice de polydispersité reste proche de celui de l'Elium® vierge. Cependant, comme les ultrasons ne sont appliqués que pendant 3 min au début de la dissolution, ils ne suffisent pas à créer réellement une dégradation. La recombinaison de molécules peut également être à l'origine de la formation de molécules plus grosses.

IV.3.4. Mise en œuvre et propriétés (thermo)mécaniques des composites de seconde génération

IV.3.4.1 Essais de traction quasi-statique

Les résultats mécaniques des essais de traction uniaxiale réalisés sur les composites Elium®/basalte sont rapportés dans le Tableau IV-10. Le volume poreux des composites est également mesuré et est présenté dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Module, résistance à la traction et porosité des composites Elium®/basalte de première et deuxième génération recyclés par agitation mécanique et ultrasons en début de dissolution

	Module (GPa)	Contrainte (MPa)	Porosité (%)	Fraction massique des fibres (%)
1ère generation	19,9 ± 2,7	508,0 ± 34,8	8,6 ± 5,9	71,4 ± 1,0
2ème generation : Agitation mécanique	24,4 ± 4,7	586,8 ± 22,1	4,2 ± 2,7	71,4 ± 0,4
2ème génération : Ultrasons au début	20,6 ± 2,4	474,3 ± 24,5	2,9 ± 2,0	67,1 ± 0,8

Les composites de deuxième génération après un procédé de dissolution par agitation mécanique présentent un module supérieur de 22 % ($24,4 \pm 4,7$ GPa contre $19,9 \pm 2,7$ GPa à l'état initial) et une contrainte supérieure de 15 % ($586,8 \pm 22,1$ MPa contre $508 \pm 34,8$ MPa). Après un processus de dissolution par ultrasons, les composites de seconde génération présentent des propriétés en traction comparables aux composites de première génération avec un module (-3%) de $20,6 \pm 2,4$ GPa contre $19,9 \pm 2,7$ GPa et une contrainte de $474,3 \pm 24,5$ MPa contre $508,0 \pm 34,8$ MPa (-6 %). La dégradation plus faible du tissu après le processus de dissolution utilisant une agitation mécanique (

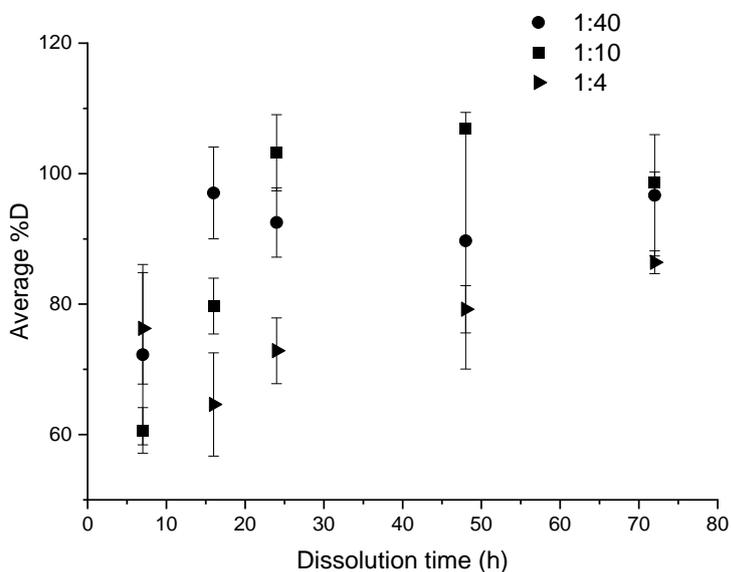
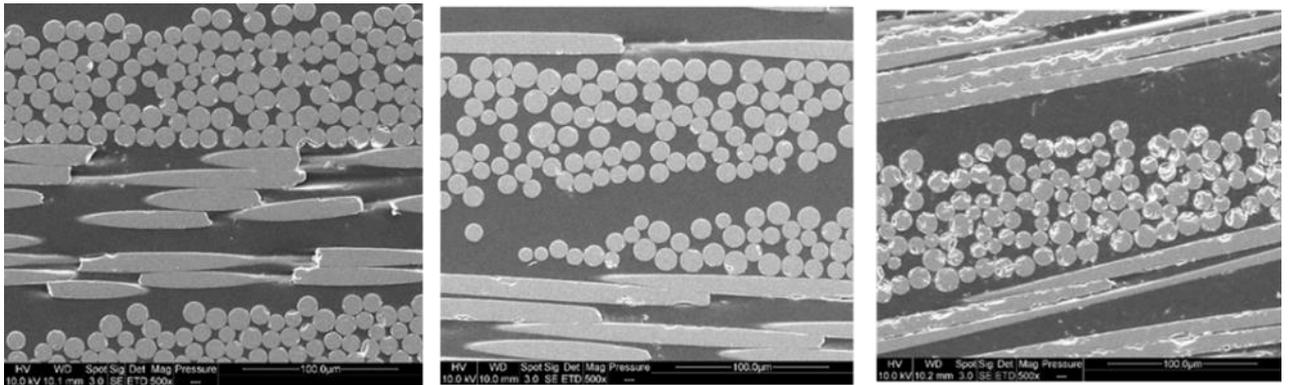


Figure IV-21) par rapport à ceux utilisant des ultrasons (Figure IV-23) peut expliquer la meilleure performance dans les tests de traction.

Par ailleurs, la porosité est plus faible que pour les composites de seconde génération, avec -51% pour une agitation mécanique et -66 % en présence d'ultrasons en début de dissolution. De plus, malgré un taux de porosité plus élevé par agitation mécanique (4,2% contre 2,9% par ultrasons), le composite recyclé par agitation mécanique présente des performances en traction supérieures (+15% en module et +19% en contrainte), par rapport au composite recyclé par les ultrasons. Ce résultat peut aussi être lié aux différences de taux de fibres dans les composites (71,4% contre 67,1%)

De plus, les images MEB (Figure IV-30-a, b, c) ne montrent aucune différence d'adhésion interfaciale entre les deux conditions de dissolution.



a)

b)

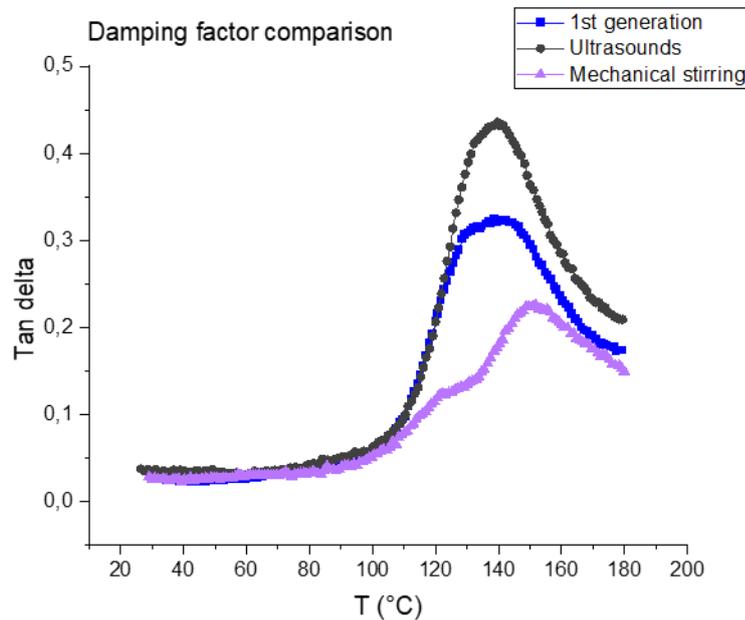
c)

Figure IV-30 : Images MEB de (a) composite de première génération (b) composite de deuxième génération après dissolution par agitation mécanique et (c) composite de deuxième génération après dissolution par ultrasons au début

IV.3.4.2 Analyse mécanique dynamique

Les essais sont réalisés sur des composites de première et deuxième génération (Figure IV-31). Pour ces derniers, la dissolution est réalisée sous ultrasons pendant 3 min au début pendant 16 h (rapport composite : acétone de 1 : 4) et agitation mécanique pendant 7 h (rapport composite : acétone de 1 : 40).

a)



b)

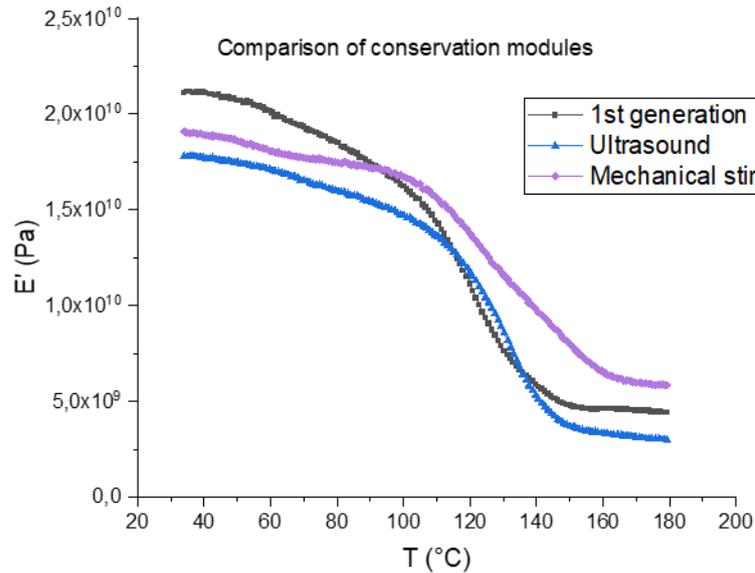


Figure IV-31 : a) Tangente delta ; b) module de conservation des composites de première génération et des composites de deuxième génération obtenus après dissolution par agitation mécanique et ultrasons

Le composite de première génération montre un pic de relaxation principale associé à la transition vitreuse situé à environ 139°C avec une intensité de 0,32. Dans le même temps, le module passe de $19,87 \pm 1,87$ GPa à $4,25 \pm 0,69$ GPa.

Dans le cas d'une dissolution sous agitation mécanique, les composites de deuxième génération mettent en évidence un épaulement sur le pic de relaxation principale situé à 122°C, c'est-à-dire à une température plus basse (151 °C) que la relaxation principale. L'intensité des deux pics est de 0,13 (épaulement) et 0,21 (pic principal). Dans le cas d'une dissolution par ultrasons, aucun épaulement n'est observé et la relaxation principale se situe vers 139°C comme pour les composites de première génération. Néanmoins, une intensité plus élevée est déterminée (0,40). Quant au module de conservation, il passe de $18,99 \pm 0,27$ GPa à $6,30 \pm 0,3$ GPa lorsqu'on utilise une agitation mécanique et de $16,25 \pm 1,18$ GPa à $3,03 \pm 0,20$ lorsqu'on utilise des ultrasons. Tout d'abord, on peut conclure que le module de conservation à 40 °C n'est pas affecté par le recyclage et correspond au même ordre de grandeur que les composites de première génération.

Le Tableau IV-11 est un résumé des données mesurées à partir des tests DMA, où E'_{160} et E'_{40} sont respectivement les modules de conservation caoutchoutique (160°C) et vitreux (40°C).

Tableau IV-11 : Résultats DMA des composites de première génération et ceux recyclés par agitation mécanique et ultrasons.

	1ère Génération	2ème Génération Agitation mécanique	2ème Génération : Ultrasons
E'_{40} (GPa)	$19,87 \pm 1,87$	$18,99 \pm 0,27$	$16,25 \pm 1,18$
E'_{160} (GPa)	$4,25 \pm 0,69$	$6,30 \pm 0,35$	$3,03 \pm 0,20$
tan d1	/	$0,13 \pm 0,01$	/
T1 (°C)	/	$122,30 \pm 1,45$	/
tan δ	$0,32 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,03$
T α (°C)	$139,27 \pm 2,12$	$151,11 \pm 1,16$	$138,81 \pm 4,97$

Les différences peuvent s'expliquer par la présence de résine résiduelle sur les tissus après dissolution de la résine. Cette résine peut former une fine couche homogène lors de l'utilisation d'un agitateur mécanique, car elle semble être un amas plus hétérogène lors de l'utilisation d'ultrasons (Figure IV-31), même si le taux de résine résiduelle est plus élevé dans le cas d'un recyclage par ultrasons en comparaison avec la méthode mécanique. Une analyse plus approfondie devra être menée pour confirmer cette hypothèse.

IV. 4. Conclusion du chapitre IV

Ces travaux de recherche ont permis de définir et mettre en œuvre des protocoles de recyclage mécanique et chimique.

Concernant le recyclage par voie mécanique, un schéma de comminution par réincorporation de broyat a été proposé. L'influence de différents paramètres comme la vitesse de rotation des couteaux du broyeur ou la taille de la grille a pu être mise en évidence. Ainsi, le schéma de comminution des composites à base d'Elium® retenu consiste en un broyage par un broyeur à couteaux muni d'une grille de taille 8 mm avec une vitesse de rotation de 1500 tr/min. Cela permet l'obtention d'une fraction passante de l'ordre de 93% et ce, quel que soit le composite broyé. Le broyat des composites Elium®/basalte multiaxe et Elium®/verre toile est tamisé ou non pour Elium®/basalte toile afin de le répartir en classes granulométriques supérieures à 800µm pour être réincorporé dans une matrice PA6.

Une diminution des performances a été attribuée dans le cas d'une fraction fibreuse massique de l'ordre de 14% pour le basalte et de 13% pour le verre dans les composites à base de broyats, par rapport au taux massique de 20% de fibres non recyclées. Augmenter le taux de fibres dans les composites à base de broyats améliore les performances mécaniques pour tendre à des caractéristiques similaires au matériau de référence.

L'architecture textile des tissus utilisés pour la mise en œuvre des composites à base d'Elium® ne semble pas avoir d'impact sur les propriétés mécaniques des matériaux résultants (cas du basalte étudié).

Parmi les autres facteurs pouvant influencer ces propriétés, se trouve la longueur des fibres dans les broyats. En effet, les fibres recyclées, de longueur supérieure à 800 µm, sont plus courtes que les fibres commerciales de longueur entre 3,2 mm pour le basalte et 4,5 mm pour le verre. De plus, la qualité de l'interface (compatibilité) entre les broyats et la matrice est un autre facteur important. L'ensimage initial des fibres longues a pu être dégradé par le processus de recyclage et sa compatibilité avec la matrice polyamide-6 dans laquelle sont réincorporées les fibres recyclées n'est pas connue.

A propos du recyclage chimique par dissolution à l'acétone, un protocole basé sur l'usage d'ultrasons a été comparé à l'usage d'une agitation mécanique. Les résultats montrent que le protocole de dissolution utilisant une agitation mécanique est plus adapté pour récupérer des tissus non endommagés sans résine résiduelle à leur surface.

Plusieurs paramètres, tels que la durée de dissolution, la température de dissolution et le rapport solvant/composite ont également été étudiés. Les résultats montrent que dans le cas d'un ratio 1 :40, le temps de dissolution optimal nécessaire à la dissolution totale de la résine est d'environ 7 h. De plus, plus le volume de solvant est élevé, plus la vitesse de dissolution est élevée.

Les analyses FTIR et SEC montrent qu'il n'y a pas de dégradation de la résine après dissolution par l'acétone, mais les phénomènes de recombinaison ne modifient pas la composition chimique de la résine Elium®. Le système d'agitation permet le démêlage des longues chaînes polymères, ce qui a un faible impact sur la distribution des masses moléculaires.

Enfin, des composites de deuxième génération ont été élaborés avec ces tissus recyclés et des propriétés mécaniques et thermomécaniques ont été déterminées et comparées à celles des composites de première génération. Les composites de deuxième génération correspondants présentaient des propriétés mécaniques équivalentes à celles des composites de première génération.

Le chauffage a été évité dans cette étude pour une moindre consommation d'énergie et des risques moindres pour la sécurité, mais il serait intéressant d'évaluer l'effet de la température. Comme le protocole avec agitation mécanique nécessite une quantité de solvant 10 fois supérieure au protocole utilisant les ultrasons, une étude à grande échelle doit être effectuée. Un solvant plus vert devrait être pris en compte dans les investigations ultérieures.

Enfin, il serait intéressant de combiner le recyclage par voie chimique au recyclage mécanique en supposant que la dissolution n'affecte pas l'ensimage initialement présent sur les tissus et qu'ainsi la qualité de l'interface avec la matrice polyamide-6 en soit améliorée rendant les composites plus performants.

Conclusion générale

Cette thèse a porté sur l'étude de la durabilité et du recyclage de composites thermoplastique à fibres longues pour des applications automobiles. En effet, l'association de tissus et de d'une Elium® infusable promet des performances thermomécaniques similaires à des composites thermodurcissables tout en apportant le caractère de recyclabilité facilité.

Dans un premier temps, l'étude bibliographique a démontré que, encore aujourd'hui peu d'études portent sur les composites thermoplastiques à base d'Elium® et particulièrement dans le cas du basalte. Même s'il a déjà été vérifié que le basalte apporte des propriétés des composites comparables voire supérieures au verre.

Cependant, la littérature reste très peu fournie sur la durabilité de ce type de composites à matrice Elium® notamment en conditions d'exposition naturelle ou UV mais laisse à supposer que ces matériaux seraient très résistants face à l'humidité.

Concernant le recyclage, différentes voies existent. D'après la littérature, la pyrolyse (recyclage thermique) et la solvolys/dissolution (recyclage chimique) sont les voies privilégiées pour recycler les composites et en particulier pour récupérer les fibres sous leur forme initiale. Par contre, la voie de recyclage la plus répandue à l'échelle industrielle est le recyclage mécanique. Cependant, il concerne principalement les composites à matrice thermodurcissable et ne permet pas de séparer résine et fibres.

Aucune étude de recyclage des composites à matrice Elium® par voie mécanique n'a pu être identifiée. Par ailleurs, ces études montrent que la réincorporation de fibres recyclées dans une nouvelle matrice ne permet pas d'égaliser les propriétés obtenues avec cette même matrice renforcée avec des fibres non recyclées du fait de restes de matrice résiduelle ce qui ne permet pas une bonne adhérence avec la nouvelle matrice. L'ajout d'un agent de couplage comme les silanes, le taux de fibres recyclées et réincorporées dans une matrice tout comme la méthode de mise en œuvre sont des facteurs importants pour améliorer les performances du nouveau composite.

La dissolution de composites Elium®/verre ou Elium®/basalte ne figure quasiment pas dans la littérature. Ce procédé permet de conserver la longueur des fibres de renfort en conservant leurs propriétés initiales malgré des résidus de résine résiduelle et de récupérer la matrice. La résine Elium® est assimilée au PMMA de par sa composition chimique très proche. Des études ont prouvé la solvolys/dissolution du PMMA par des solvants tels que le toluène ou le chloroforme qui sont des solvants toxiques. Il en ressort toutefois que l'acétone et l'acétate d'éthyle sont de bons candidats à la dissolution du PMMA. Ce sont des solvants peu chers et présentent une toxicité moindre. Enfin, les caractérisations thermomécaniques réalisées sur des composites Elium®/ carbone de seconde génération ont montré des caractéristiques mécaniques dégradées mais toutefois proches des composites de première génération. Il serait alors possible d'utiliser les composites de seconde génération pour des applications similaires aux composites initiaux.

Dans le premier chapitre expérimental, à travers l'étude de la durabilité des composites à base d'Elium® dans différentes conditions il a été souligné le caractère durable du matériau peu importe la nature du renfort sans subir de dégradation de sa structure.

Face à des conditions d'hydrothermie, le composite Elium®/verre est plus sensible que le composite Elium®/basalte avec un taux d'absorption d'eau supérieur. Cela s'explique par la quantité de renfort plus importante dans le cas du composite Elium®/basalte. Dans ces conditions, l'absorption d'eau n'a pas provoqué d'endommagement irréversible dans la structure des composites.

Face à une exposition UV, des comportements différents des deux composites ont été mis en évidence selon les caractéristiques considérées. Il a été constaté que la résine Elium® était moins polymérisée en présence de tissu de basalte qu'en présence de tissu de verre par la présence de peroxydes qui ont été mis en évidence. Toutefois cette polymérisation au sein du composite Elium®/basalte se poursuit au cours du vieillissement pouvant expliquer l'augmentation de l'ensemble des propriétés mécaniques en traction et en flexion rapprochée. Le composite Elium®/verre est moins résistant aux UV probablement en lien avec la plus faible capacité d'absorption thermique du matériau en raison de sa couleur.

Face à des conditions d'exposition naturelle, des comportements différents des deux composites ont également été mis en évidence. Le composite Elium®/basalte semble moins impacté par le vieillissement que le composite Elium®/verre dans la durée d'exposition (un an) en raison de l'existence de deux mécanismes de dégradation.

Globalement, il aurait été intéressant d'approfondir la compréhension des mécanismes de dégradation selon les conditions de vieillissement et d'effectuer une comparaison entre conditions artificielles et naturelles de vieillissement.

Dans le deuxième chapitre expérimental, deux protocoles de recyclage mécanique et chimique ont pu être mis en place.

Concernant le recyclage par voie mécanique, un schéma de comminution par réincorporation de broyat des composites à base d'Elium® a été retenu. Il consiste en un seul broyage par un broyeur à couteaux muni d'une grille de taille 8 mm avec une vitesse de rotation de 1500 tr/min. Cela permet l'obtention d'une fraction passante de l'ordre de 93% et ce, quel que soit le composite broyé. Les broyats des composites Elium®/basalte multiaxe et Elium®/verre toile ont été tamisés contrairement à ceux du composite Elium®/basalte toile afin de le répartir en classes granulométriques supérieures à 800 µm pour être réincorporé dans une matrice PA6. Augmenter le taux de fibres dans les composites à base de broyats améliore les performances mécaniques pour tendre à des caractéristiques similaires au matériau de référence peu importe l'architecture du textile. La longueur des fibres dans les broyats peut influencer sur les propriétés du composite. En effet, les fibres recyclées, sont plus courtes que les fibres commerciales. Aussi, la qualité de l'interface (compatibilité) entre les broyats et la matrice est un autre facteur important. Le traitement de surface initial des fibres longues a pu être dégradé par le processus de recyclage et sa compatibilité avec la matrice polyamide-6 dans laquelle sont réincorporées les fibres recyclées n'est pas connue. En conséquence des traitements additionnels (thermique, chimique, physique) des broyats avant réincorporation dans le polyamide-6 pourraient être envisagés afin d'améliorer la compatibilité broyat/polyamide-6).

A propos du recyclage chimique par dissolution, une étude comparative de trois solvants a été menée (acétate d'éthyle, acétone, MEK). Pour un ratio composite/solvant donné, il est apparu que le MEK

permettait d'atteindre le taux de dissolution de 80% dès 16h, contre 24h pour l'acétone et 72h pour l'acétate d'éthyle. Toutefois le reste de l'étude a été mené avec l'acétone pour des raisons de coût et de toxicité moindre. Avec l'acétone un protocole basé sur l'usage d'ultrasons a été comparé à l'usage d'une agitation mécanique. Les résultats montrent que le protocole de dissolution utilisant une agitation mécanique est plus adapté pour récupérer des tissus non endommagés sans résine résiduelle à leur surface. Plusieurs paramètres, tels que la durée de dissolution, la température de dissolution et le rapport solvant/composite ont également été étudiés. Les résultats montrent que plus le volume de solvant est élevé, plus la vitesse de dissolution est élevée et donc le temps de dissolution est raccourci. Les analyses FTIR et SEC montrent qu'il n'y a pas de dégradation ni de modification chimique de la résine Elium® après dissolution par l'acétone. Les composites de deuxième génération à base de tissus recyclés présentent des propriétés mécaniques équivalentes à celles des composites de première génération.

Il serait intéressant d'évaluer l'effet de la température. Comme le protocole avec agitation mécanique nécessite une quantité de solvant 10 fois supérieure au protocole utilisant les ultrasons, une étude à grande échelle doit être effectuée. Un solvant plus vert devrait être pris en compte dans les investigations ultérieures.

Enfin, il serait intéressant d'étudier des composites seconde générations issus de l'Elium® recyclée combinée à des fibres vierges et/ou elles-mêmes recyclées.

Références bibliographiques

- [1] L. David, "Stratégie Matériaux Automobile pour les années à venir-Enjeux et perspectives des nouveaux matériaux," 2013. .
- [2] D. E. L. A. Filiere, "LES MATERIAUX POUR L' ALLEGEMENT DES VEHICULES," pp. 1–16, 2021.
- [3] "DIRECTIVE 2000/53/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 18 septembre 2000 relative aux véhicules hors d'usage." <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2000L0053:20050701:fr:PDF> (accessed Jul. 12, 2022).
- [4] "Elium[®] resin: a breakthrough innovation in composite materials sailing recycling opens up new opportunities rebar construction: elium[®] will speed up the rollout of composite concrete reinforcements hydrogen recyclable and competitive elium[®] hydrogen ta," *The magazine with the ideas of the future#02*.
- [5] K. Morand, A. Bergeret, and C. Amel, "PROJET DE FIN D'ÉTUDES Composites thermoplastiques pour des applications structurelles à destination de l'industrie automobile," 2018.
- [6] C. Chassol, "Fabrication et caractérisation de composites thermoplastiques pour applications structurelles dans l'automobile," 2017.
- [7] F. Bernardeau, D. Perrin, A.-S. Caro-Bretelle, J.-C. Benezet, and P. Ienny, "Development of a recycling solution for waste thermoset material: waste source study, comminution scheme and filler characterization," vol. 20, pp. 1320–1336, 1234, doi: 10.1007/s10163-017-0698-x.
- [8] Perrin Didier, "Recyclage des SMC/BMC. Etude d'un procédé de revalorisation par réincorporation des broyats dans une matrice thermoplastique," Université de Montpellier/ IMT Mines Ales, 2005.
- [9] Soccalingame Lata, "Etude des scenarios de fin de vie des biocomposites," Université de Montpellier, 2014.
- [10] C. Chaabani, "Composites à fibres de carbone : récupération des fibres," 2018.
- [11] J. Aucher, "Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable," INSA de Rouen, 2011.
- [12] P. Khalili, B. Blinzler, R. Kádár, R. Bisschop, M. Försth, and P. Blomqvist, "Flammability, smoke, mechanical behaviours and morphology of flame retarded natural fibre/Elium[®] composite," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 7, 2019, doi: 10.3390/ma12172648.
- [13] B. GAUMOND, "COMPREHENSION DES INTERFACES / INTERPHASES FORMEES DANS LES COMPOSITES PPS / FIBRES DE CARBONE ET PPS / FIBRES DE BASALTE REALISES A PARTIR DE MECHEES COMELEES ET RETORDUES," Université de Lyon, 2020.
- [14] W. Obande, C. M. Ó Brádaigh, and D. Ray, "Continuous fibre-reinforced thermoplastic acrylic-matrix composites prepared by liquid resin infusion – A review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 215, p. 108771, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2021.108771.
- [15] G. Raphaël Kinvi-Dossou, "Étude de la résistance à l'impact et de l'endommagement des composites stratifiés à matrice Elium acrylique : caractérisation expérimentale et modélisation numérique multi-échelle." Accessed: Apr. 29, 2021. [Online]. Available: <http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>.

- [16] M. Chatain, "Matériaux composites : présentation générale | Enhanced Reader," *Techniques de l'ingénieur*, p. 14, 2001.
- [17] A. BERTHEREAU and E. DALLIES, "Fibres de verre de renforcement," *Tech. l'ingénieur*, p. 25, 2008, doi: 10.51257/a-v1-am5132.
- [18] D. GUILLON, "Fibres de verre de renforcement," *Tech. l'ingénieur*, 1995, doi: 10.51257/a-v1-am5132.
- [19] M. Karray, "Caractérisation des propriétés mécaniques et électriques des matériaux composites par méthode holographique numérique 3D et analyse diélectrique," 2012.
- [20] F. M. Kogan and O. V. Nikitina, "Solubility of chrysotile asbestos and basalt fibers in relation to their fibrogenic and carcinogenic action," in *Environmental Health Perspectives*, 1994, vol. 102, no. SUPPL. 5, pp. 205–206, doi: 10.1289/ehp.94102s5205.
- [21] V. Dhand, G. Mittal, K. Y. Rhee, S. J. Park, and D. Hui, "A short review on basalt fiber reinforced polymer composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 73, pp. 166–180, May 2015, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2014.12.011.
- [22] P. Kiekens and V. L. L., "Basalt fibres as reinforcement for composites," *Proc. 10th Int. Conf. Compos. Eng.*, pp. 5–6, 2003, Accessed: Jul. 16, 2022. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/293182458_Basalt_fibres_as_reinforcement_for_composites.
- [23] J. Militky and V. Kovacic, "Ultimate Mechanical Properties of Basalt Filaments," *Text. Res. J.*, vol. 66, no. 4, pp. 225–229, Jul. 1996, doi: 10.1177/004051759606600407.
- [24] V. Lopresto, C. Leone, and I. De Iorio, "Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic," *Compos. Part B Eng.*, vol. 42, no. 4, pp. 717–723, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.compositesb.2011.01.030.
- [25] A. Pandian, A. P. Veerasimman, M. Vairavan, C. Francisco, and M. T. H. Sultan, "A study on the crushing behavior of basalt fiber reinforced composite structures," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 152, no. 1, p. 012052, Oct. 2016, doi: 10.1088/1757-899X/152/1/012052.
- [26] T. Deák and T. Czigány, "Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison," *Text. Res. J.*, vol. 79, no. 7, pp. 645–651, May 2009, doi: 10.1177/0040517508095597.
- [27] J. S. Szabó and T. Czigány, "Static fracture and failure behavior of aligned discontinuous mineral fiber reinforced polypropylene composites," *Polym. Test.*, vol. 22, no. 6, pp. 711–719, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0142-9418(03)00005-9.
- [28] N. J. Lee and J. Jang, "Effect of fibre content on the mechanical properties of glass fibre mat/polypropylene composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 6, pp. 815–822, Jun. 1999, doi: 10.1016/S1359-835X(98)00185-7.
- [29] J. L. Thomason and M. A. Vlug, "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 27, no. 6, pp. 477–484, Jan. 1996, doi: 10.1016/1359-835X(95)00065-A.
- [30] A. Akinci, "Mechanical and morphological properties of basalt filled polymer matrix composites," *Arch. Mater. Sci. Eng.*, vol. 35, no. 1, pp. 29–32, 2009.
- [31] A. Akinci, S. Yilmaz, and U. Sen, "Wear behavior of basalt filled low density polyethylene

- composites," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 19, no. 3–4, pp. 499–511, Jun. 2012, doi: 10.1007/s10443-011-9208-9.
- [32] A. Greco, A. Maffezzoli, G. Casciaro, and F. Caretto, "Mechanical properties of basalt fibers and their adhesion to polypropylene matrices," *Compos. Part B Eng.*, vol. 67, pp. 233–238, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2014.07.020.
- [33] M. Botev, H. Betchev, D. Bikiaris, and C. Panayiotou, "Mechanical properties and viscoelastic behavior of basalt fiber-reinforced polypropylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, no. 3, pp. 523–531, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991017)74:3<523::AID-APP7>3.0.CO;2-R.
- [34] Ö. Y. Bozkurt, "Hybridization effects on tensile and bending behavior of aramid/basalt fiber reinforced epoxy composites," *Polym. Compos.*, vol. 38, no. 6, pp. 1144–1150, Jun. 2017, doi: 10.1002/pc.23677.
- [35] T. Czigány, "Special manufacturing and characteristics of basalt fiber reinforced hybrid polypropylene composites: Mechanical properties and acoustic emission study," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 16, pp. 3210–3220, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.07.007.
- [36] S. M. R. Khalili, M. Najafi, and R. Eslami-Farsani, "Effect of Thermal Cycling on the Tensile Behavior of Polymer Composites Reinforced by Basalt and Carbon Fibers," *Mech. Compos. Mater.*, vol. 52, no. 6, pp. 807–816, Jan. 2017, doi: 10.1007/s11029-017-9632-5.
- [37] F. BERBAIN and A. CHEVALIER, "Mise en œuvre des composites - Méthodes et matériels," *Tech. l'ingénieur*, Apr. 1997, doi: 10.51257/a-v1-a3720.
- [38] P. LUCAS and G. ZANELLA, "Mise en œuvre des composites TP - Compounds à fibres continues," *Plast. Compos.*, Jan. 2007, doi: 10.51257/a-v1-am5235.
- [39] N. Svensson, R. Shishoo, and M. Gilchrist, "Manufacturing of thermoplastic composites from commingled yarns - A review," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 22–56, Aug. 1998, doi: 10.1177/089270579801100102.
- [40] P. LUCAS and G. ZANELLA, "Mise en œuvre des composites TP - Compounds à fibres courtes et longues," *Plast. Compos.*, Jan. 2007, doi: 10.51257/A-V1-AM5235.
- [41] S. W. Park, S. H. Yoo, S. T. An, and S. H. Chang, "Material characterization of glass/polypropylene composite bone plates according to the forming condition and performance evaluation under a simulated human body environment," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 3, pp. 1101–1108, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2011.09.008.
- [42] A. C. Long, C. E. Wilks, and C. D. Rudd, "Experimental characterisation of the consolidation of a commingled glass/polypropylene composite," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 11, pp. 1591–1603, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0266-3538(01)00059-8.
- [43] K. A. Brown, R. Brooks, and N. A. Warrior, "The static and high strain rate behaviour of a commingled E-glass/polypropylene woven fabric composite," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 2, pp. 272–283, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.10.018.
- [44] A. Greco, C. Musardo, and A. Maffezzoli, "Flexural creep behaviour of PP matrix woven composite," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 6, pp. 1148–1158, May 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.05.015.
- [45] A. G. Gibson, M. E. O. Torres, T. N. A. Browne, S. Feih, and A. P. Mouritz, "High temperature and fire behaviour of continuous glass fibre/polypropylene laminates," in *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Sep. 2010, vol. 41, no. 9, pp. 1219–1231, doi:

- 10.1016/j.compositesa.2010.05.004.
- [46] M. Ijaz, M. Robinson, and A. G. Gibson, "Cooling and crystallisation behaviour during vacuum-consolidation of commingled thermoplastic composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 828–842, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.08.007.
- [47] B. Luethi, R. Reber, J. Mayer, E. Wintermantel, J. Janczak-Rusch, and L. Rohr, "An energy-based analytical push-out model applied to characterise the interfacial properties of knitted glass fibre reinforced PET," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 12, pp. 1553–1562, Dec. 1998, doi: 10.1016/S1359-835X(98)00068-2.
- [48] R. Alagirusamy and V. Ogale, "Development and characterization of GF/PET, GF/nylon, and GF/PP commingled yarns for thermoplastic composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 269–285, Aug. 2005, doi: 10.1177/0892705705049557.
- [49] H. Mankodi and P. Patel, "Study the effect of commingling parameters on glass/polypropylene hybrid yarns properties," *Autex Res. J.*, vol. 9, no. 3, pp. 70–73, 2009, Accessed: Jul. 16, 2022. [Online]. Available: <http://www.autexrj.org/No3-2009/>.
- [50] R. Ali, S. Iannace, and L. Nicolais, "Effects of processing conditions on the impregnation of glass fibre mat in extrusion/calendering and film stacking operations," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 15, pp. 2217–2222, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00175-1.
- [51] D. M. Bigg and E. J. Bradbury, "The impact performance of thermoplastic sheet composites," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, no. 4, pp. 287–297, Feb. 1992, doi: 10.1002/pen.760320409.
- [52] D. M. Bigg and J. R. Preston, "Stamping of thermoplastic matrix composites," *Polym. Compos.*, vol. 10, no. 4, pp. 261–268, Aug. 1989, doi: 10.1002/pc.750100409.
- [53] D. M. Bigg, D. F. Hiscock, J. R. Preston, and E. J. Bradbury, "Thermoplastic matrix sheet composites," *Polym. Compos.*, vol. 9, no. 3, pp. 222–228, Jun. 1988, doi: 10.1002/pc.750090309.
- [54] M. S. CHEBIL, G. BOUAOULO, P. GERARD, S. EL EUCH, H. ISSARD, and E. RICHAUD, "OXIDATION AND UNZIPPING IN elium resin: KINETIC MODEL FOR MASS LOSS," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 186, p. 109523, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2021.109523.
- [55] T. Scalici, G. Pitarresi, D. Badagliacco, V. Fiore, and A. Valenza, "Mechanical properties of basalt fiber reinforced composites manufactured with different vacuum assisted impregnation techniques," *Compos. Part B Eng.*, vol. 104, pp. 35–43, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.08.021.
- [56] Z. BOUFAIDA, "Analyse des propriétés mécaniques de composites taffetas verre / matrice acrylique en relation avec les propriétés d'adhésion des fibres sur la matrice," 2015.
- [57] C. Campana, "Durabilité de composites à fibres naturelles : effet du vieillissement couplé sur les performances mécaniques et la réaction au feu To cite this version : HAL Id : tel-01844480 DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER Durabilité de composites à fibres naturelles," 2018.
- [58] Y. J. Weitsman, "Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 4, pp. 617–623, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.05.022.
- [59] H. G. Carter and K. G. Kibler, "Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins," *J. Compos. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 118–131, 1978, doi: 10.1177/002199837801200201.

- [60] A. Naceri, "An analysis of moisture diffusion according to Fick's law and the tensile mechanical behavior of a glass-fabric-reinforced composite," *Mech. Compos. Mater.*, vol. 45, no. 3, pp. 331–336, 2009, doi: 10.1007/s11029-009-9080-y.
- [61] C. H. Shen and G. S. Springer, "Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials," *J. Compos. Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 2–20, 1976, doi: 10.1177/002199837601000101.
- [62] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M. E. R. Shanahan, "Free/bound water absorption in an epoxy adhesive," *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 24, pp. 10733–10740, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.09.008.
- [63] E. Boissin *et al.*, "Influence de la température et de la teneur en eau sur les scénarios et mécanismes d' endommagement dans un stratifié à matrice thermoplastique acrylique et fibres de verre soumis à des chargement de traction quasi-statique et de fatigue To cite this ve," 2017.
- [64] J. Mercier, "Prise en compte du vieillissement et de l' endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites," *Thesis*, p. 260, 2006.
- [65] A. Chilali, W. Zouari, M. Assarar, H. Kebir, and R. Ayad, "Effect of water ageing on the load-unload cyclic behaviour of flax fibre-reinforced thermoplastic and thermosetting composites," *Compos. Struct.*, vol. 183, no. 1, pp. 309–319, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.03.077.
- [66] P. Davies and M. Arhant, "Fatigue Behaviour of Acrylic Matrix Composites: Influence of Seawater," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 2, pp. 507–518, Apr. 2019, doi: 10.1007/s10443-018-9713-1.
- [67] H. Bel Haj Frej, "Étude du comportement mécanique et de la tenue en service de composites recyclables pour application nautique," IMT Mines Ales, 2020.
- [68] B. Dewimille and A. R. Bunsell, "The modelling of hydrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 10, p. 2079, Oct. 1982, doi: 10.1088/0022-3727/15/10/026.
- [69] L. Freund, "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.
- [70] A. Naceri and A. Vautrin, "Caractérisation du comportement mécanique d'un composite (tissu de verre/résine époxyde) à différentes périodes de vieillissement hygrothermiques," *Afrique Sci. Rev. Int. des Sci. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 131–141, 2010, doi: 10.4314/afsci.v2i2.61146.
- [71] P. Davies, P. Y. Le Gac, and M. Le Gall, "Influence of Sea Water Aging on the Mechanical Behaviour of Acrylic Matrix Composites," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 24, no. 1, pp. 97–111, Feb. 2017, doi: 10.1007/s10443-016-9516-1.
- [72] M. Sablier, "Vieillissement des composites - Mécanismes et méthodologie d' étude," 2005.
- [73] C.Badgi, " Vieillissement de matériaux composites renforcés de fibres naturelles : étude de l' impact sur les propriétés d' aspect et sur les émissions dans l' air intérieur", 2017.
- [74] M. J. Taherzadeh and T. Richards, *Resource recovery to approach zero municipal waste*. 2015.
- [75] M. Boulanghien, "Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse," 2014.
- [76] G. Oliveux, L. O. Dandy, and G. A. Leeke, "Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 61–99, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.004.

- [77] a. van oudheusden, "Recycling of composite materials," 2019. doi: 10.1016/0924-0136(95)02037-3.
- [78] Enri Damanhuri, *Post-Consumer Waste Recycling and Optimal Production*, IntechOpen. London, 2012.
- [79] G. Schinner, J. Brandt, and H. Richter, "Recycling carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 239–245, Aug. 1996, doi: 10.1177/089270579600900302.
- [80] N. A. Shuaib and P. T. Mativenga, "Effect of Process Parameters on Mechanical Recycling of Glass Fibre Thermoset Composites," in *Procedia CIRP*, Jan. 2016, vol. 48, pp. 134–139, doi: 10.1016/j.procir.2016.03.206.
- [81] C. E. Bream and P. R. Hornsby, "Comminuted thermoset recyclate as a reinforcing filler for thermoplastics: Part I characterisation of recyclate feedstocks," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 12, pp. 2965–2975, Jun. 2001, doi: 10.1023/A:1017962722495.
- [82] J. Kers, P. Kulu, D. Goljandin, and V. Mikli, "Reprocessing technology of composite plastic scrap and properties of materials from recycled plastics," *Proc. Est. Acad. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 2, pp. 105–116, 2007.
- [83] J. Palmer, O. R. Ghita, L. Savage, and K. E. Evans, "Successful closed-loop recycling of thermoset composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 4, pp. 490–498, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.compositesa.2009.02.002.
- [84] E. Uhlmann and P. Meier, "Carbon Fibre Recycling from Milling Dust for the Application in Short Fibre Reinforced Thermoplastics," in *Procedia CIRP*, Jan. 2017, vol. 66, pp. 277–282, doi: 10.1016/j.procir.2017.03.277.
- [85] C. E. Kouparitsas, C. N. Kartalis, P. C. Varelidis, C. J. Tsenoglou, and C. D. Papaspyrides, "Recycling of the fibrous fraction of reinforced thermoset composites," *Polym. Compos.*, vol. 23, no. 4, pp. 682–689, Aug. 2002, doi: 10.1002/pc.10468.
- [86] F. D. Alsewailem and R. K. Gupta, "Mechanical properties of rubber-toughened post-industrial glass-fiber-reinforced PA 66," *Int. Polym. Process.*, vol. 21, no. 2, pp. 189–197, 2006, doi: 10.3139/217.0117.
- [87] M. Ö. Seydibeyoğlu, A. K. Mohanty, and M. Misra, *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*. 2017.
- [88] Z. Boufaida, L. Farge, S. André, and Y. Meshaka, "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.*, vol. 75, pp. 28–38, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2015.04.012.
- [89] "Outil de détection de fuites de vide par ultrasons | Synergys Technologies." <https://www.synergys-technologies.com/inspection-ultrasonore/leakshooter-lks-1000-v-2-plus/applications/fuite-de-vide/> (accessed Jul. 17, 2022).
- [90] A. C. Meira Castro *et al.*, "Sustainable waste recycling solution for the glass fibre reinforced polymer composite materials industry," *Constr. Build. Mater.*, vol. 45, pp. 87–94, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.092.
- [91] S. J. Pickering, "Recycling technologies for thermoset composite materials—current status," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 8, pp. 1206–1215, Aug. 2006, doi:

- 10.1016/J.COMPOSITESA.2005.05.030.
- [92] “Extrusion Compounding.” <http://jimluntllc.com/pdfs/ExtrusionCompounding.pdf>.
- [93] B. Franzén, C. Klason, J. Kubát, and T. Kitano, “Fibre degradation during processing of short fibre reinforced thermoplastics,” *Composites*, vol. 20, no. 1, pp. 65–76, Jan. 1989, doi: 10.1016/0010-4361(89)90684-8.
- [94] D. S. Cousins, Y. Suzuki, R. E. Murray, J. R. Samaniuk, and A. P. Stebner, “Recycling glass fiber thermoplastic composites from wind turbine blades,” *J. Clean. Prod.*, vol. 209, pp. 1252–1263, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2018.10.286.
- [95] I. Y. Evchuk, R. I. Musii, R. G. Makitra, and R. E. Pristanskii, “Solubility of polymethyl methacrylate in organic solvents,” *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 78, no. 10, pp. 1576–1580, Oct. 2005, doi: 10.1007/s11167-005-0564-9.
- [96] C. Tschentscher, M. Gebhardt, S. Chakraborty, and D. Meiners, “Recycling of Elium CFRPs for high temperature dissolution: a study with different solvents,” *Tagungsband 4. Niedersächsisches Symp. Mater. 25. bis 26. Febr. 2021*, 2021, doi: 10.21268/20210519-16.
- [97] R. Hoogenboom, C. R. Becer, C. Guerrero-Sanchez, S. Hoepfener, and U. S. Schubert, “Solubility and thermoresponsiveness of PMMA in alcohol-water solvent mixtures,” in *Australian Journal of Chemistry*, Aug. 2010, vol. 63, no. 8, pp. 1173–1178, doi: 10.1071/CH10083.
- [98] J. E. C. L. A. Rk, H. H. G. Jellinek, and D. Chemistry, “Thermal Degradation of Poly (methyl Methacrylate) in a Closed System * Energies of Activation,” vol. 3, pp. 1171–1184, 1965, Accessed: Jul. 17, 2022. [Online]. Available: https://scholarsmine.mst.edu/masters_theseshttps://scholarsmine.mst.edu/masters_theses/6764.
- [99] M. Gebhardt, S. Chakraborty, and I. Manolakis, “Recycling of CFRP composites based on a thermoplastic matrix (ELIUM 150) which can be infused and cured at room temperature – Recovery of the matrix by dissolution processes and testing of fibre damage by means of SEM and single fibre tensile tests,” no. August, 2020, Accessed: Jul. 17, 2022. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/343855935_Recycling_of_CFRP_composites_based_on_a_thermoplastic_matrix_ELIUM_150_which_can_be_infused_and_cured_at_room_temperature_-_Recovery_of_the_matrix_by_dissolution_processes_and_testing_of_fibre_damage_.
- [100] U. Ali, K. J. B. A. Karim, and N. A. Buang, “A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA),” *Polymer Reviews*, vol. 55, no. 4. Taylor & Francis, pp. 678–705, Oct. 02, 2015, doi: 10.1080/15583724.2015.1031377.
- [101] C. Poilâne, A. Vivet, L. Momayez, B. Ben Doudou, M. Ayachi, and J. Chen, “Propriétés mécaniques de préimprégnés lin/époxyde = Mechanical properties of flax/epoxy industrial prepregs,” *16èmes Journées Natl. sur les Compos. (JNC 16)*, pp. 1–10, 2009, Accessed: Jul. 17, 2022. [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00390504>.
- [102] T. Lorriot, J. El Yagoubi, J. Fourel, and F. Tison, “Non-conventional Glass fiber NCF composites with thermoset and thermoplastic matrices,” in *ICCM International Conferences on Composite Materials*, 2015, vol. 2015-July, pp. 19–24.
- [103] A. Chilali, M. Assarar, W. Zouari, H. Kebir, and R. Ayad, “Analysis of the hydro-mechanical behaviour of flax fibre-reinforced composites: Assessment of hygroscopic expansion and its impact on internal stress,” *Compos. Struct.*, vol. 206, pp. 177–184, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2018.08.037.

- [104] D. S. Cousins, "ADVANCED THERMOPLASTIC COMPOSITES FOR WIND TURBINE BLADE MANUFACTURING by Dylan S. Cousins," 2018.
- [105] A. Zoller, P. Escalé, and P. Gérard, "Pultrusion of Bendable Continuous Fibers Reinforced Composites With Reactive Acrylic Thermoplastic ELIUM® Resin," *Front. Mater.*, vol. 6, p. 290, Dec. 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00290.
- [106] W. Obande, D. Mamalis, D. Ray, L. Yang, and C. M. Ó Brádaigh, "Mechanical and thermomechanical characterisation of vacuum-infused thermoplastic- and thermoset-based composites," *Mater. Des.*, vol. 175, p. 107828, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.MATDES.2019.107828.
- [107] C. M. Dc, "Technical data sheet," vol. 41, no. 0, pp. 2–4, 2014.
- [108] "HEXCEL VERRE FDS (2)." https://www.900gpa.com/fr/product/fabric/WovenCombo_00A593C353?u=metric.
- [109] "ELIUM® 150 Technical Datasheet LIQUID THERMOPLASTIC RESIN FOR GLASS-REINFORCED COMPOSITE." Accessed: Jul. 12, 2022. [Online]. Available: https://cstjmateriauxcomposites.files.wordpress.com/2017/11/eliuim_150_tech_data_sheet_grp_160908.pdf.
- [110] D. Meta, "Property Data Akulon® F223-D Rheological properties dry / cond Molding shrinkage (parallel) 1.1 / * % ISO 294-4 Molding shrinkage (normal) 1.1 / * % ISO 294-4 Mechanical properties dry / cond," 2022.
- [111] *norme-astm-d-2344-d-2344m* . .
- [112] H. Bel, H. Frej, R. Léger, D. Perrin, and P. Ienny, "A Novel Thermoplastic Composite for Marine Applications: Comparison of the Effects of Aging on Mechanical Properties and Diffusion Mechanisms," *Appl. Compos. Mater.*, no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s10443-021-09903-0.
- [113] H. C. Y. Cartledge and C. A. Baillie, "Studies of microstructural and mechanical properties of nylon/glass composite Part I The effect of thermal processing on crystallinity, transcristallinity and crystal phases."
- [114] N. Siampiringue, J. P. Leca, and J. Lemaire, "Mecanismes de photo-oxydation du poly(méthacrylate de méthyle)," *Eur. Polym. J.*, vol. 27, no. 7, pp. 633–641, Jan. 1991, doi: 10.1016/0014-3057(91)90148-H.
- [115] M. Sabard, "Étude de films PA6 et nanocomposites : effet des conditions de procédé et des nanocharges sur la morphologie et les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol," Université Claude Bernard, Lyon 1, 2011.
- [116] I. M. Z. Reckendorf *et al.*, "Chemical Recycling of Vacuum-Infused Thermoplastic Acrylate-Based Composites Reinforced by Basalt Fabrics," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 6, 2022, doi: 10.3390/polym14061083.
- [117] B. A. Miller-Chou and J. L. Koenig, "A review of polymer dissolution," doi: 10.1016/S0079-6700(03)00045-5.

Liste des Figures

Figure 0. 1 : Evolution des réglementations propres aux émissions CO ₂ [1].....	8
Figure 0. 2 : Diagramme de performances de différents composites thermoplastiques fibres longues par comparaison à des composites fibres courtes	11
Figure I-1 : Polymérisation vinylique sans radicaux du MMA en PMMA avec un initiateur peroxyde de dibenzoyle (C ₁₄ H ₁₀ O ₄) [12].....	16
Figure I-2 : Valeurs des modules d'Young, résistances mécaniques et densités de plusieurs matériaux [21]	20
Figure I-3 : Eléments chimiques fibres de verre / fibres de basalte (source CES Granta Design).....	21
Figure I-4 : Propriétés générales fibres de verre / fibres de basalte (source CES Granta Design).	21
Figure I-5 : Résistance à haute température des fibres de verre (G1) et de basalte (B2) et impact sur leurs propriétés mécaniques en traction [22].....	22
Figure I-6 : Propriétés mécaniques de rigidité – Modules de flexion, de cisaillement et de rigidité traction simple des fibres de verre / fibres de basalte (source CES Granta Design).	22
Figure I-7 : Propriétés mécaniques de résistance – Résistance en flexion, à rupture et limite élastique des fibres de verre / fibres de basalte (source CES Granta Design).....	22
Figure I-8 : Résistance en milieu alcalin (immersion dans une solution 0,4N KOH de pH 13,2 des fibres de verre (G2) et de basalte (B3) et impact sur leurs propriétés mécaniques en traction - gauche : contrainte en traction en relatif - droite : module de traction en relatif [22]	23
Figure I-9 : Imprégnation d'un ou plusieurs joncs FIT de verre réalisé sur extrudeuse à tête d'équerre [37].	25
Figure I-10 : Procédé de comelage direct [40]	25
Figure I-11 : Différents procédés de « film stacking » (a) procédé discontinu (b) procédé continu.....	26
Figure I-12 : Principe du procédé d'infusion sous-vide[54].	27
Figure I-13 : Représentation des différents modes d'absorption d'eau dans un matériau composite [58]	28
Figure I-14 : Evolution de la contrainte à rupture en traction après vieillissement dans l'eau de mer à 3 températures de la résine Elium® 190 [62].....	31
Figure I-15 : Différentes voies de recyclage [74].....	32
Figure I-16 : a) Broyeur à marteau : 1-rotor, 2-marteau, 3- trémie, 4- grille et b) Broyeur à couteau : 1-rotor, 2- lames mobiles, 3- lames fixes, 4- grille [78].....	36
Figure I-17 : Classificateur zigzag [83]	38
Figure I-18 : Représentation schématique de la transition à l'UCST dans une solution de polymères [97]	45
Figure I-19 : Mécanisme de dégradation thermochimique du PMMA de haute masse moléculaire[98] ...	47
Figure I-20 : Modification du mécanisme de dégradation thermochimique du PMMA de haute masse moléculaire par attaque de la liaison C-C[98].....	48
Figure I-21 : Modification du mécanisme de dégradation thermochimique du PMMA de haute masse moléculaire par réaction entre le solvant et les radicaux de polymère[98]	48
Figure I-22 : Aspect de la résine Elium® 150 très visqueuse en solution [99]	49
Figure I-23 : Spectres FTIR a) de la résine Elium® [21] et b) du PMMA [22] avant et après recyclage (normalisés par rapport au pic à 1720 cm ⁻¹).....	50
Figure I-24 : Courbes ATG de la résine Elium® vierge et recyclée [99].....	51

<i>Figure I-25 : Images MEB de a-b) fibres recyclées sur la surface, c) fibres de carbone vierges, d-f) fibres recyclées dans le cœur du préforme montrant la dissolution et la solidification de la résine Elium® (en rouge) [99]</i>	52
<i>Figure I-26 : Processus de dissolution de polymère renforcé de fibres de carbone (CFRP) dans l'acétone au ratio 1 :20 à température ambiante [96].....</i>	53
<i>Figure I-27 : Comparaison des Tg(Onset) de la résine Elium® recyclée et vierge a) à température ambiante et b) à 40°C [23]</i>	54
<i>Figure I-28 : Comparaison de la stabilité thermique de la résine recyclée a) à température ambiante et b) à 40°C [96]</i>	54
<i>Figure I-29 : Images MEB de a)-c) fibres vierges, d)-f) fibres recyclées à température ambiante et de g)-i) fibres recyclées à 40°C. [23]</i>	55
<i>Figure I-30 : a) Comportement à la rupture macroscopique et b) réponses contrainte-déformations de composites acryliques et époxy soumis à de la traction transversale [14].....</i>	57
<i>Figure I-31 : Courbes DMA du module de conservation et de tan(δ) pour des composites de 1ère et 2nde génération [99]</i>	58
<i>Figure I-32 : Résultats de DMA pour les composites fibres de carbone de seconde génération a) avec recyclage à température ambiante et b) avec recyclage à 40°C en comparaison aux composites de première génération (référence) [96].</i>	60
<i>Figure II-1 : Images des fibres a) toile de basalte, b) toile de verre et c) basalte multiaxe</i>	63
<i>Figure II-2 : Chromatogrammes par Pyrolyse GC/MS des fibres de basalte et de verre et d'une résine DGEBA a) chromatogramme complet et b) zoom entre 2 et 15 min de temps d'élution</i>	65
<i>Figure II-3: Etapes du montage d'une infusion (a) renfort de basalte + tissu d'arrachage (b) Tissu drainant + système d'entrée du vide et de la résine + (c) bâche sous vide déposée.....</i>	67
<i>Figure II-4 : Schéma du dispositif de mise en œuvre par infusion.....</i>	67
<i>Figure II-5: Vue générale sur le dispositif d'infusion</i>	68
<i>Figure II-6: Composites obtenus (a-b) basalte toile 220g/m² et (c-d) verre toile 200 g/m².....</i>	69
<i>Figure II-7: Rack de vieillissement et dimensions</i>	70
<i>Figure II-8: Enceinte Weiss de vieillissement hygrothermique</i>	71
<i>Figure II-9: Enceinte QUV de vieillissement UV et ses porte échantillons</i>	73
<i>Figure II-10: Morceaux de composites Elium®/Verre prédécoupés pour broyage</i>	73
<i>Figure II-11: Broyeur à couteaux</i>	74
<i>Figure II-12 : Différentes tailles de grilles 8, 6 et 4 mm</i>	74
<i>Figure II-13 : Tamis de 800μm utilisé pour le broyage</i>	75
<i>Figure II-14 : Schéma de comminution des composites Elium®/verre (toile) et Elium®/basalte (toile et multiaxe)</i>	76
<i>Figure II-15: Extrudeuse Clextral BC21</i>	77
<i>Figure II-16: Presse à injecter Krauss Maffei</i>	78
<i>Figure II-17 : Montages de dissolution par a) agitation mécanique et b) par ultrasons/dissolution simple</i>	79
<i>Figure II-18: Exemple d'éprouvette préparée pour l'essai de traction basalte/ELIUM®</i>	81
<i>Figure II-19: Schéma du montage d'un essai de flexion sur poutre courte[111]</i>	82
<i>Figure II-20 : Echantillons de composite verre/ELIUM® de dimension 5x1 cm² pour un essai de DMA.....</i>	83
<i>Figure II-21: Sections polies avec échantillons à observer composite Elium®/verre à gauche et composite Elium®/basalte à droite</i>	83
<i>Figure III-1 : Photographie des composites a) Elium®/verre et Elium®/basalte après vieillissement hygrothermique.....</i>	89

Figure III-2 : Image MEB en surface des composites a) Elium® /verre et b) Elium®/basalte après vieillissement hygrothermique	90
Figure III-3 : Image MEB en surface des composites a) Elium® /verre et b) Elium®/basalte après séchage	90
Figure III-4 : Images MEB composites a) Elium® /verre et b) Elium®/basalte après vieillissement hygrothermique	91
Figure III-5 : Images MEB composites a) Elium® /verre et b) Elium®/basalte après séchage	91
Figure III-6 : Evolution de la teneur en eau des composites Elium®/verre et Elium®/basalte vieillis en conditions hygrothermiques : expérience (points) et modélisation selon le modèle de Fick (ligne)	92
Figure III-7 : Evolution de la teneur en eau des composites Elium®/verre et Elium®/basalte séchés à 30°C pendant 20 jours après vieillissement hygrothermique.....	93
Figure III-8 : Modules de conservation a) pour le composite Elium®/verre et b) pour le composite Elium®/basalte à l'état initial, après vieillissement hygrothermique et séché	94
Figure III-9 : Comparaison des modules de conservation à l'état vitreux et caoutchoutique a) du composite Elium®/verre et b) composite Elium®/basalte à l'état initial, après vieillissement hygrothermique et séché	96
Figure III-10 : Facteur d'amortissement a) du composite Elium®/verre et b) du composite Elium®/basalte à l'état initial (vert), après l'essai de durabilité en condition hygrothermique (orange) et une fois séché (bleu).....	97
Figure III-11 : Evolution des modules d'Young à l'état initial, après vieillissement hygrothermique et après séchage a) composite Elium®/verre et b) composite Elium®/basalte.....	98
Figure III-12 : Evolution des contraintes à rupture à l'état initial, après vieillissement hygrothermique et après séchage pour a) composite Elium®/verre et b) composite Elium®/basalte	99
Figure III-13 : Résistance au cisaillement des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte avant et après vieillissement hygrothermique et séchage	100
Figure III-14 : Comparaison de la coloration des composites Elium®/ verre en haut et Elium®/basalte en bas après 1 mois de vieillissement UV.....	100
Figure III-15 : Observations MEB en surface des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte après 1 mois d'exposition UV	101
Figure III-16 : Observation MEB de l'interface fibres/matrice au cœur des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte après 1 mois d'exposition UV.....	101
Figure III-17 : Modules de conservation à l'état vitreux (40°C) et caoutchoutique (160°C) des composites Elium®/verre et Elium®/basalte à l'état initial, après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV	102
Figure III-18 : Facteur d'amortissement des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte à l'état initial, après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV	103
Figure III-19 : Module d'Young des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte à l'état initial, après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV.....	104
Figure III-20 : Contrainte à rupture des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte à l'état initial, après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV	104
Figure III-21 : Evolution de la force en fonction de la flèche lors de l'essai de flexion sur poutre courte pour le composite Elium®/verre et Elium®/basalte au bout de 2 semaines d'exposition UV	105
Figure III-22 : Résistance au cisaillement des composites a) Elium®/verre et b) Elium®/basalte à l'état initial, après 2 semaines et 1 mois d'exposition UV	106
Figure III-23 : Comparaison par spectroscopie infrarouge des composites Elium®/verre non vieillis et vieillis sous UV pendant un mois.....	107

Figure III-24 : Comparaison par spectroscopie infrarouge des composites Elium [®] /basalte non vieillis et vieillis sous UV pendant un mois	107
Figure III-25 : Comparaison par spectroscopie infrarouge de la résine Elium [®] non vieilli et vieilli sous UV pendant un mois.....	108
Figure III-26 : Mécanisme de dégradation thermique proposé [54]	109
Figure III-27 Température moyenne mensuelle et hauteur moyenne des précipitations mensuelles de décembre 2020 à décembre 2021 correspondant à la période des essais de vieillissement naturel des composites Elium [®] /verre et Elium [®] /basalte	110
Figure III-28 : Humidité relative et rayonnement global moyens mensuels	111
Figure III-29 : Comparaison entre les composites a) Elium [®] /verre et b) Elium [®] /basalte à l'état initial et après 1 an d'exposition naturelle	112
Figure III-30 : Images MEB en surface : a) composite Elium [®] /basalte et b) Elium [®] /verre après 1 an d'exposition naturelle.....	113
Figure III-31 : Images MEB en surface : a) composite Elium [®] /basalte et b) Elium [®] /verre après 1 an d'exposition naturelle.....	113
Figure III-32 : Image MEB en tranche de représentant l'interface fibres/matrice après 1 an d'exposition naturelle des composites a) Elium [®] /verre et b) Elium [®] /basalte	114
Figure III-33 : Image MEB de l'interface fibres/matrice des composites a) Elium [®] /verre et b) Elium [®] /basalte au bout d'1 an de vieillissement naturel	114
Figure III-34 : Evolution de la prise/perte de masse des composites Elium [®] /verre et Elium [®] /basalte au cours de l'exposition naturelle d'un an	115
Figure III-35 : Facteur d'amortissement a) du composite Elium [®] /verre et b) du composite Elium [®] /basalte en fonction du temps de vieillissement naturel	116
Figure III-36 : Evolution de l'intensité et de la température T _α de la relaxation principale en fonction de la durée de vieillissement des composites Elium [®] /basalte et Elium [®] /verre	117
Figure III-37 : Evolution du module de conservation vitreux à 40°C des composites Elium [®] /verre et Elium [®] /basalte selon le temps d'exposition	117
Figure III-38 : Evolution du module d'Young des composites a) Elium [®] /verre et b) Elium [®] /basalte en fonction du temps d'exposition naturelle	119
III.4.5.2. Figure III-39: Evolution de la contrainte à rupture des composites a) Elium [®] /verre et b) Elium [®] /basalte en fonction du temps d'exposition naturelleFlexion sur poutre courte	120
Figure III-40 : Coubes de force en fonction de la flèche des composites Elium [®] /verre et Elium [®] /basalte après 1 an d'exposition naturelle	121
Figure III-41 : Résistance au cisaillement des composites a) Elium [®] /verre et b) Elium [®] /basalte en fonction du temps d'exposition naturelle.....	121
Figure IV-1 : Fraction passante des composites Elium [®] /verre toile en fonction de la taille de la grille... 125	125
Figure IV-2 : Répartition granulométrique des fractions passantes des composites Elium [®] /verre toile selon la taille de grille.....	126
Figure IV-3 : Influence de la vitesse de rotation des couteaux du broyeur sur la répartition granulométrique des fractions passantes issues d'un 1er broyage du composite Elium [®] /basalte multiaxe	128
Figure IV-4 : Influence d'un second broyage sur la fraction passante issues du broyage du composite Elium [®] /basalte multiaxe en fonction de la vitesse de rotation des couteaux du broyeur.....	128
Figure IV-5 : Influence d'un second broyage sur la répartition granulométrique des fractions passantes issues du 2ème broyage du composite Elium [®] /basalte multiaxe en fonction de la vitesse de rotation des couteaux du broyeur	129

Figure IV-6 : Comparaison pour le composite Elium [®] /verre avec une grille de 8 mm à une vitesse de 1500 tr/min a) de la fraction passante et b) de la répartition granulométrique lors du 1er et 2nd broyage...	130
Figure IV-7 : Aspect du broyat des composites a) Elium [®] /verre, b) Elium [®] /toile de basalte et c) Elium [®] /basalte multiaxe 0 une vitesse de 1500 tr/min et avec une grille de 8mm	130
Figure IV-8 : Détermination du temps de tamisage pour les composites Elium [®] /Basalte multiaxe	133
Figure IV-9 : Taux massique de chaque classe granulométrique pour le composite Elium [®] /basalte multiaxe	134
Figure IV-10 : Taux massique de fibres dans le composite Elium [®] /basalte toile	135
Figure IV-11 : Taux massique dans chaque classe granulométrique pour le composite Elium [®] /verre....	135
Figure IV-12 : Courbes contraintes en fonction de la déformation suivant les formulations des composites PA6/verre et PA6/basalte	137
Figure IV-13 : Evolution du module d'Young des différents composites PA6/fibres recyclées (fractions Sup2mm et Sup800μ) en fonction de la nature de la fibre (verre, basalte) et de l'architecture (T : toile, M : multiaxe)	137
Figure IV-14 : Evolution de la contrainte maximale des différents composites PA6/fibres recyclés (fractions Sup2mm et Sup800μ) en fonction de la nature de la fibre (verre, basalte) et de l'architecture (T : toile, M : multiaxe)	138
Figure IV-15 : Evolution de l'allongement maximal des différents composites PA6/fibres recyclés (fractions Sup2mm et Sup800μ) en fonction de la nature de la fibre (verre, basalte) et de l'architecture (T : toile, M : multiaxe)	138
Figure IV-16 : Courbes de contrainte en fonction de la déformations obtenues pour chaque formulation de composite PA6/verre et PA6/basalte	139
Figure IV-17 : Evolution du module de flexion des différents composites PA6/fibres recyclés (fractions Sup2mm et Sup800μ) en fonction de la nature de la fibre (verre, basalte) et de l'architecture (T : toile, M : multiaxe)	140
Figure IV-18 : comparaison des profils de dissolution moyens pour le MEK, l'acétone et l'acétate d'éthyle du composite Elium [®] /basalte au ratio 1 :4.....	144
Figure IV-19 : Influence des différentes conditions ultrasonores sur le %D moyen en fonction du temps de dissolution pour un ratio « composite : acétone » de 1 :4.....	145
Figure IV-20 : Fibres de basalte récupérées (a) après recyclage 16 h aux ultrasons en début de dissolution, (b) après recyclage 7 h aux ultrasons en fin de dissolution et (c) après 24h recyclage sans ultrasons. Un ratio de 1:4 est considéré pour chaque photo.	146
Figure IV-21 : Influence du rapport « composite : acétone » sur le %D moyen en fonction du temps de dissolution pour les ultrasons en fin de dissolution.	147
Figure IV-22 : Dissolution de la résine Elium [®] pendant 24h avec de l'acétone à différents ratios "résine:solvant" : (a) 1:1, (b) 1:2 et (c) 1:4.....	147
Figure IV-23 : a) Evolution du %D moyen en fonction du temps de dissolution pour agitation mécanique pour un rapport de 1:40, (b) Tissus obtenus après la dissolution complète.....	149
Figure IV-24 : Image MEB de (a) fibres de basalte vierges, (b) fibres de basalte recyclées dissoutes dans de l'acétone pendant 24 h à un rapport de solvant de 1:4	150
Figure IV-25 : Image MEB de (a) Fibres de basalte récupérées par agitation mécanique (rapport 1:40) pendant 7 h, (b) Fibres de basalte récupérées aux ultrasons au début de la dissolution (rapport 1:4) pendant 16 h et (c) Basalte fibres récupérées aux ultrasons en fin de dissolution (rapport 1:4) pendant 7 h.	150
Figure IV-26 : Influence de différentes conditions ultrasonores sur le %RR moyen en fonction du temps de dissolution pour le rapport composite : acétone de 1:4.	151

Figure IV-27 : Evolution du %RR moyen en fonction du temps pour un recyclage avec agitation mécanique et acétone dans un rapport de 1:40.	152
Figure IV-28 : Spectre d'absorbance ATR FTIR de l'Elium® vierge en bleu et de l'Elium® après 24h de dissolution simple dans l'acétone 1:4 en rose.....	153
Figure IV-29 : Distribution des masses moléculaires de la résine vierge et recyclée après dissolution...	154
Figure IV-30 : Images MEB de (a) composite de première génération (b) composite de deuxième génération après dissolution par agitation mécanique et (c) composite de deuxième génération après dissolution par ultrasons au début	156
Figure IV-31 : a) Tangente delta ; b) module de conservation des composites de première génération et des composites de deuxième génération obtenus après dissolution par agitation mécanique et ultrasons	157

Liste des Tableaux

<i>Tableau I-1 : Propriétés des matrices thermoplastiques et thermodurcissables [10].....</i>	<i>15</i>
<i>Tableau I-2 : Liste des résines Elium® avec leurs propriétés physiques [14].....</i>	<i>17</i>
<i>Tableau I-3 : Données mécaniques et thermiques du PMMA (source : logiciels CES d'ANSYS et Granta EduPack)</i>	<i>17</i>
<i>Tableau I-4 : Propriétés générales et composition de différentes familles de fibres de verre de renforcement [17].....</i>	<i>18</i>
<i>Tableau I-5 :Tableau de composition chimique des différents type de fibre de renforcement de verre [18]</i>	<i>18</i>
<i>Tableau I-6 : Comparaison des caractéristiques en traction et de la densité des fibres de verre E et de carbone [19].....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau I-7 : Industriels et auteurs d'études concernant la solvolysse de composites [76].....</i>	<i>33</i>
<i>Tableau I-8 : Entreprises ayant atteints l'échelle industrielle pour les travaux de solvolysse [76].</i>	<i>34</i>
<i>Tableau I-9 : Avantages et inconvénients des méthodes de recyclage des composites thermoplastiques [94]</i>	<i>42</i>
<i>Tableau I-10 : Coûts primaires en énergie de différentes méthodes de recyclage pour des composites à base de résine acrylique [94].</i>	<i>42</i>
<i>Tableau I-11 : Résistance du PMMA vis-à-vis de différents solvants organiques à 20°C et 50°C pendant 30 jours [95].....</i>	<i>43</i>
<i>Tableau I-12 : Dissolution d'échantillons de PMMA dans des solvants organiques à différentes températures [95].....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau I-13 : Temps de dissolution de la résine Elium® en fonction du solvant et du ratio Elium®: solvant [100].....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau I-14 : Température de transition vitreuse moyenne de la résine Elium® vierge et après recyclage [99].....</i>	<i>50</i>
<i>Tableau I-15 : Mesures ATG de la résine Elium® vierge et recyclée comparées à celles du PMMA [99]</i>	<i>51</i>
<i>Tableau I-16 : Taux de matrice et de fibres récupérées pour la dissolution de composites Elium®/carbone à température ambiante et à 40°C pendant 24h dans l'acétone [96].....</i>	<i>53</i>
<i>Tableau I-17 : Résultats de résistance à la traction longitudinale et de module de traction pour des composites résine acrylique/fibres de verre</i>	<i>56</i>
<i>Tableau I-18 : Résultats ILSS pour les composites Elium/fibres de carbone [99].....</i>	<i>58</i>
<i>Tableau I-19 : Résultats des essais de flexion à trois points sur les composites Elium/fibres de carbone [99]</i>	<i>59</i>
<i>Tableau II-1: Caractéristiques générales des fibres de verre et de basalte[107] [108].....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau II-2 : Caractéristiques mécaniques de la résine Elium®150</i>	<i>65</i>
<i>Tableau II-3 : Propriétés mécaniques du PA 6 Akulon F-223-D [110].....</i>	<i>66</i>
<i>Tableau II-4: Matériel nécessaire au montage d'une infusion</i>	<i>66</i>
<i>Tableau II-5 : Planning de prélèvements des échantillons en vieillissement naturel – la date du 2 décembre 2020 (mois 0) correspond à la date de mise en œuvre des composites</i>	<i>70</i>
<i>Tableau II-6: Temps de prélèvement des masses des éprouvettes au cours du vieillissement hygrométrique.....</i>	<i>72</i>

Tableau II-7 : caractéristiques de l'enceinte QUV pour l'essai de vieillissement	73
Tableau II-8: Paramètres d'extrusion.....	77
Tableau II-9 : Paramètres de dissolution	79
Tableau III-1 Masses à saturation et coefficients de diffusion des composites Elium®/verre et Elium®/basalte vieillis en conditions hygrothermiques d'après le modèle de Fick.....	92
Tableau IV-1 : Caractéristiques des plaques infusées pour l'étude du recyclage mécanique des composites	124
Tableau IV-2 : Influence de la vitesse de rotation des couteaux du broyeur sur la fraction passante lors du broyage du composite Elium® /basalte multiaxe	127
<i>Tableau IV-3 : Aspects des fibres des différentes fractions pour les composites Elium®/Basalte multiaxe</i>	<i>131</i>
Tableau IV-4 : Différents composites de seconde génération intégrant des broyats de composites Elium®/verre et Elium®/basalte toile et multiaxe et leurs taux massiques de fibre en comparaison avec les composites de référence	136
Tableau IV-5 : Figure récapitulatif des propriétés en flexion des différents composites PA6/fibres recyclés (fractions Sup2mm et Sup800 μ) en fonction de la nature de la fibre (verre, basalte) et de l'architecture (T : toile, M : multiaxe).....	140
Tableau IV-6 : Comparaison des modules d'Young et contraintes maximales des composites PA6/Basalte	142
<i>Tableau IV-7 : Figure récapitulatif des propriétés en flexion des différents composites PA6/fibres recyclés basalte comparé au composite PA6/basalte de référence</i>	<i>142</i>
Tableau IV-8 : Tableau des températures de fusion, et taux de cristallinité du PA6 et des composites de référence PA6/basalte et issus du broyage	142
Tableau IV-9 : Poids moléculaires moyens en nombre (Mn) et en poids (Mw) et polydispersité (PD) de la résine vierge et recyclée après dissolution.....	153
Tableau IV-10 : Module, résistance à la traction et porosité des composites Elium®/basalte de première et deuxième génération recyclés par agitation mécanique et ultrasons en début de dissolution	154
Tableau IV-11 : Résultats DMA des composites de première génération et ceux recyclés par agitation mécanique et ultrasons.	157

ANNEXES

Annexe 1 : Fiche Technique Fibres Basalte..... 183
Annexe 2 : Fiche Technique Fibres Verre 184

Technical Data Sheet

BASALTEX®
The thread of stone

Basalt Woven Fabric

BAS 220.1270.P

Identification & Application

Woven fabric for composite applications, is made of 100% BCF (basalt continuous filament) roving.
The sizing allows good compatibility with epoxy and other thermoset resin systems.

Property	Standard/Method	Unit	Value
Base material			
Density of unsized filament		kg/dm ³	2,67
Moisture content of basaltic rock		%	0,1
Melting point*		°C	1350
Fabric			
Specific surface weight	ISO 3374:2000	g/m ²	220
Weave type			Plain
Yarn density:			
- warp		ends/cm	7,2
- weft		ends/cm	7,2
Sizing type			
			Silane
Continuous max temperature			
		°C	-250°C – 550°C 1200°C fire blocking
Breaking load:			
	Calculated value		
- warp		N/25mm	>1800
- weft		N/25mm	>1800
Width	ISO 5025:1997	mm	1270
Thickness	ISO 4603:1993	mm	0,13
Moisture content (fabric)	ISO 3344:1997	%	<0,3
LOI, also sizing content	ISO1887:1995	%	0,4-0,6
Combustibility	NF P92-503:1995	M1	Pass
UV stability	ISO 105-B02		>7

* after drying according ISO 3344:1997

Packaging

Standard fabric length: 100lm (Other lengths on request)
Fabric roll has support cardboard tube (ID 55mm), identification label with piece and batch number. Wrapping of roll in PE-foil, tape sealed. Rolls are arranged on a pallet with secure strapping.

Product Stability

BASALTEX® Products have not been designed for full external exposure conditions and cannot be guaranteed for use in such situations. However, these BASALTEX® products have considerable tolerance to damp conditions and occasional water immersion. After drying out, the product will give the same level of performance as the original sample.

Stability over time

All evidence obtained to date indicates that the performance should not significantly change over a significant period of time when said products are not subjected to excessive heat, wear and abrasion.
It is the responsibility of the developer of the end-product, finished device or system to test its performance in the end-application.

Annexe 2 : Fiche Technique Fibres Verre

HEXCEL HexForce® 01266 1300 TF970 CLEAR

Contact Fiche technique FDS WEB SAVE ☆

INFORMATIONS SUR LE FOURNISSEUR
Siège: USA

INFORMATION PRODUIT
Catégorie: Woven And Combo
Présentation du produit: Woven Fabric
Armure: Plain
Type de Fibre de Renfort: E Glass
Référence de Fibre: **EC9 136 - (show details)**

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES
Grammage de Fibre: 202 [g/m²]
Largeur: 130 [cm]
Longueur: N/A [m]
Diamètre filamentaire: 9 [µm]
Épaisseur à Sec: N/A [µm]
Épaisseur après Cuisson: 150 [µm]
Type de Finish: Silane
Taux d'ensimage: N/A ~ N/A [%]
Compatibilité résine: EP - UP - VE

DESCRIPTION DU TISSU

Répartition du Poids :	Chaîne: 60	Trame: 40	[%]
Type de Fil:	EC9 136	EC9 136	-
Grammage de Fibre:	N/A ~ N/A	N/A ~ N/A	[g/m ²]

FIBER DÉTAILS

PPG 1383 (EC9 136)

INFORMATIONS SUR LE FOURNISSEUR
Capacité de production: N/A [Tonne/an]
Siège: USA

INFORMATION PRODUIT
Catégorie: Glass Fiber
Présentation du produit: Yarn
Type: E

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES
Densité: 2.58 [g/cm³]
Densité linéaire: 136 [tex]
Diamètre filamentaire: 9 [µm]
Compatibilité résine: UP - EP - VE - PH
Taux d'ensimage: N/A ~ N/A [%]
Type d'ensimage: N/A
Taux d'humidité: N/A ~ N/A [%]
Retordu ou détordu : Twisted
Type de torsion : Z
Torsion par mètre: 28 [twist/m]

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

PPG E VERRE

Type de Fil:	EC9 136	EC9 136	-
Grammage de Fibre:	N/A ~ N/A	N/A ~ N/A	[g/m ²]
Configuration du fil:	8.9 [yam/cm]	6 [pick/cm]	

Autres/commentaires

Procédé: N/A
Applications typiques: Aerospace, industrial
Caractéristiques: N/A
Disponibilité: N/A
Certifications: Pas de Certification
Permis d'Exportation:

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

PPG E VERRE

Module de traction :	72 [GPa]
Contrainte à rupture en traction :	2300 - 2400 [MPa]
Allongement à rupture:	N/A ~ N/A [%]

PROPRIÉTÉS THERMIQUES

Coefficient de dilatation thermique:	N/A [x10 ⁻⁶ m/m/K]
Température d'allongement:	N/A [°C]
Température de ramollissement:	N/A [°C]
Température de relaxation:	830 [°C]

PROPRIÉTÉS ELECTRIQUES

Constante diélectrique:	6.6 [ε]
Résistivité (23°C):	14.7 x 10 ⁹ [Ω.m]

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Indice de réfraction:	1.558
-----------------------	-------

AUTRES/COMMENTAIRES

Procédé: Warping - weaving - braiding - knitting
Applications typiques: hoses, electrical cables, reinforcement of stress points and pipe knees, stabilization of non-crimp glass and carbon fabrics, hybrid ply for insulation and fire protection, ply for banding tapes
Caractéristiques: Very good abrasion resistance and minimal filament damage./ Little or no sizing deposit./ Good resistance to slitting of the warp and weft ends in the fabric.
Commentaire: Bobbin type: 31 & 53

Résumé

Les réglementations environnementales poussent l'industrie automobile à développer de nouveaux matériaux plus légers et moins polluants. Les matériaux composites sont déjà de plus en plus présents et constituent près de 20% en masse d'un véhicule. En effet, ces derniers présentent de nombreux avantages en termes de propriétés thermomécaniques au cours de leurs conditions d'usage et de potentiel de recyclabilité. Cependant, actuellement les composites à matrices thermodurcissables dont les performances mécaniques ne sont plus à vérifier constituent principalement la structure d'un véhicule. Ces matériaux ne se recyclent pas ou très difficilement. C'est pourquoi l'objectif de cette thèse repose sur l'emploi des composites à matrice thermoplastique à fibres longues de basalte et de verre mis en œuvre par infusion grâce au développement de la résine Elium® par Arkema.

Connaître l'impact des conditions d'usage de ces composites Elium®/verre et Elium®/basalte sur leurs propriétés mécaniques et étudier leur potentiel de recyclage à travers différentes voies : mécanique et chimique par dissolution sont les deux volets de la thèse. Il a été démontré que ces composites présentent une bonne tenue structurelle et des performances thermomécaniques satisfaisantes face à des conditions d'exposition hygrothermiques, UV ou naturelles. Dans le cas d'un recyclage mécanique, un protocole adapté a pu être établi pour une réincorporation des broyats de composites en tant que renforts dans un matrice polyamide-6 leur conférant de propriétés similaires à celle d'un composite PA6/fibres de verre ou de basalte non recyclées, et ce quelle que soit l'architecture initiale (toile, multiaxe) du renfort. Dans le cas du recyclage chimique par dissolution, il a été montré que la résine Elium® n'est pas dégradée et que les tissus peuvent être réutiliser pour produire des composites Elium®/verre et Elium®/basalte de seconde génération avec des propriétés mécaniques équivalentes aux composites initiaux.

Mots clés : composites thermoplastiques, durabilité, recyclage

Abstract

Environmental regulations are pushing the automotive industry to develop new, lighter and less polluting materials. Composite materials are already more and more present and constitute nearly 20% by mass of a vehicle. Indeed, the latter have many advantages in terms of thermomechanical properties during their in-service conditions and recyclability potential. However, thermoset composites, the mechanical performance of which no longer needs to be verified, mainly constitute currently the structure of a vehicle. These materials cannot be recycled or are very difficult to recycle. This is why the objective of this thesis is based on the use of thermoplastic composites with long basalt and glass fibers implemented by infusion thanks to the development of the Elium® resin by Arkema.

The two main challenges of the thesis consist in the understanding of the impact of in-service conditions on the mechanical properties of Elium®/glass et Elium®/basalt composites and in the studying of their recycling potential through different routes: mechanical and chemical by dissolution. It has been demonstrated that these composites have good structural strength and satisfactory thermomechanical performance faced with hygrothermal, UV or natural exposure conditions. In the case of mechanical recycling, a suitable protocol has been established for the reincorporation of composite shreds as reinforcements in a polyamide-6 matrix giving them properties similar to those of a PA6/non-recycled glass or basalt fibre composite regardless of the initial architecture of the reinforcement (plain, multiaxis). In the case of chemical recycling, it has been shown that the Elium® resin is not degraded and that the fabrics can be reused to produce second generation Elium®/glass et Elium®/basalt composites with mechanical properties equivalent to the initial composites.

Keywords: thermoplastics composites, durability, recycling