



**HAL**  
open science

# Recyclage à faible impact environnemental de fibres de carbone continues, issues de composites structuraux époxy/nappes de carbone

Nicolas Mistou

► **To cite this version:**

Nicolas Mistou. Recyclage à faible impact environnemental de fibres de carbone continues, issues de composites structuraux époxy/nappes de carbone. Chimie. Toulouse 3 Paul Sabatier, 2023. Français. NNT: . tel-04300167

**HAL Id: tel-04300167**

**<https://theses.hal.science/tel-04300167>**

Submitted on 24 Nov 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

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**  
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

---

Présentée et soutenue par  
**Nicolas MISTOU**

Le 11 juillet 2023

**Recyclage à faible impact environnemental de fibres de carbone continues, issues de composites structuraux époxy/nappes de carbone**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unités de recherche :

**IMRCP - Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique**

**CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux**

Thèse dirigée par

**Emile PEREZ, Eric DANTRAS et Philippe PONTEINS**

Jury

Pr. Christophe DERAÏL, Président

Pr. Michel GRISEL, Rapporteur

Pr. Sophie BARRAU, Rapporteur

Pr. Philippe OLIVIER, Examinateur

Dr. Emile PEREZ, Directeur de thèse

Dr. Eric DANTRAS, Co-directeur de thèse

Dr. Philippe PONTEINS, Co-directeur de thèse

Pr. Colette LACABANNE, Invitée

Dr. Sophie FRANCESCHI, Invitée



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Pr. Christophe Derail pour avoir présidé ce jury. Je souhaite également adresser mes sincères remerciements au Pr. Michel Grisel et au Pr. Sophie Barrau pour avoir pris le temps de rapporter mon manuscrit et le Pr. Philippe Olivier de l'avoir examiné. Je remercie l'ensemble des membres du jury pour leurs remarques, leurs conseils et la grande qualité des échanges que nous avons pu avoir durant la soutenance.

Ces travaux de recherche ont été effectués en collaboration entre la société Expleo et les laboratoires des IMRCP et du CIRIMAT de l'université de Toulouse. Je voudrais remercier la société Expleo de m'avoir intégré dans ses effectifs dès la fin de mon stage d'ingénieur, de m'avoir fait confiance dans le lancement de ce projet de thèse et de l'avoir financé. J'ai pu grâce à vous m'épanouir dans un environnement professionnel et bienveillant. Je voudrais remercier plus particulièrement Philippe Pontains pour avoir cru dans ce projet dès les premiers instants, pour l'avoir porté et m'avoir accompagné durant ces 3 ans. Philippe, je voudrais également te dire merci pour ton rôle en tant que manager chez Expleo, tes précieux conseils, ta bonne humeur et tes encouragements tout au long de mon parcours.

Je voulais adresser mes plus profonds remerciements à Emile Perez pour ces 3 années passées ensemble qui ont façonné ma vision de la recherche et ma façon de travailler. Emile, ta passion pour la science, ta gentillesse et ta patience ont donné une tout autre dimension à ce travail. Nos longues discussions scientifiques et personnelles vont beaucoup me manquer. Je souhaite également adresser mes sincères remerciements à Sophie Franceschi pour son accompagnement, sa bonne humeur et ses conseils tant sur un plan scientifique qu'humain. La confiance et la sympathie que vous m'avez témoignées m'ont beaucoup touché, un grand merci.

Je souhaite remercier chaleureusement Eric Dantras et Colette Lacabanne pour avoir supervisé cette recherche, de m'avoir fait confiance et d'avoir cru en moi. J'ai pu grâce à vous développer un sens critique et évoluer dans ma façon de travailler.

Ces années passées au laboratoire n'auraient sûrement pas été les mêmes sans toutes ces rencontres. Je voulais remercier tout particulièrement les membres du bureau dans lequel j'ai travaillé et qui ont rendu cette expérience si agréable. Alexandre, merci pour ta bonne humeur légendaire, tes blagues déroutantes, ta rigueur et tes précieux conseils. Tu m'as aidé quand j'en avais le plus besoin, merci. Louisa, merci pour toutes nos discussions, ta joie de vivre communicante et tous tes « clashes » dont toi seule a le secret ! Bérénice, un grand merci pour

ta gentillesse, ton aide et tous ces bons moments partagés. Je remercie également l'ensemble des membres des deux laboratoires pour m'avoir accueilli dans leurs locaux et pour leur aide tout au long de ces 3 années. Magali, Chirine, Pauline, Tom, Chloé, Julrick, Solène, Orélia, Luan, Maxime, Tutea, Jany, Antoine, Marine, Clément, Nathan, merci pour tous ces bons moments. Je souhaite remercier tout particulièrement Jean-Christophe, avec qui j'ai beaucoup aimé travailler, pour ses conseils scientifiques avisés, son temps et sa gentillesse. Un grand merci à Charles-Louis pour son aide et toutes ses idées créatives qui m'ont permis de débloquer d'innombrables problèmes techniques durant ces travaux.

J'adresse mes remerciements et ma sympathie aux membres de l'équipe R&D d'Expleo, Vincent, Jordan, Nicolas, Léonard, Emmanuel, Paul, Alix, Ketaki, Andréa. Les journées passées à l'agence ont été très agréables grâce à vous. Je souhaite également remercier Cyril Lemercier pour tous ses conseils et son accompagnement.

C'est avec beaucoup d'émotion que je souhaite remercier ma famille et mes amis proches à qui je dédie ces travaux de thèse. Un immense merci à mes parents Guy et Marylène, mes sœurs Laurie et Elodie, Mané, Tom et Julien pour votre soutien si précieux et sans faille ainsi que pour l'amour que vous m'avez toujours témoigné. Jorg, Andréa, Fred, Lisa je tiens à vous remercier sincèrement pour tous vos encouragements et tous ces bons moments de détente et de fête qui m'ont beaucoup aidé. Yvan et Manu, merci pour votre précieuse amitié et tous ces moments qui m'ont apporté beaucoup de légèreté et de bonheur.

Pour finir, j'adresse mes remerciements les plus sincères à Annika, pour son soutien indéfectible dans toutes les épreuves, son amour et son aide si précieuse dans les moments les plus durs. Merci pour tout.

# Table des matières

<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>VII</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</b>	<b>5</b>
1. Composites fibres de carbone / matrice polyépoxy .....	5
1.1. Fibres de carbone .....	5
1.1.1. Généralités.....	5
1.1.2. Procédé de fabrication des fibres ex-PAN .....	6
1.1.3. Ensimage des fibres de carbone .....	8
1.2. Matrices polyépoxy .....	8
1.2.1. Généralités.....	8
1.2.2. Synthèse par polyaddition des réseaux époxyde-amine .....	9
1.2.3. Synthèse par polymérisation ionique des réseaux époxyde-anhydride .....	12
1.2.4. Formulation .....	12
1.2.4.1. Prépolymères et éléments de formulation .....	12
1.2.4.2. Durcisseurs amines.....	17
1.2.4.3. Durcisseurs anhydrides d'acide.....	18
2. Recyclage des composites fibres de carbone / matrice polyépoxy .....	19
2.1. Techniques de recyclage .....	20
2.1.1. Recyclage mécanique .....	20
2.1.2. Recyclage thermique .....	21
2.1.3. Recyclage chimique .....	23
2.2. Réactions de dégradation chimique des matrices polyépoxy .....	25
2.2.1. Réaction d'oxydation .....	25
2.2.2. Clivage de liaison C-N .....	28

2.2.2.1. Clivage par acide de Lewis .....	28
2.2.2.2. Clivage par acide nitrique.....	29
2.2.2.3. Réactifs et catalyseurs alcalins .....	30
2.2.3. Réaction de transestérification .....	32
2.2.4. Réaction de transétherification.....	32
2.2.5. Hydrogénolyse .....	34
2.3. Impact environnemental.....	35
3. Positionnement du sujet .....	36
<b>Chapitre 2 : Matériaux et méthodes .....</b>	<b>39</b>
1. Matériaux .....	39
1.1. Matrices polyépoxy modèles : formulation et réticulation.....	39
1.2. Composite industriel pétrosourcé (CFRP) .....	40
1.2.1. Fibres de carbone .....	41
1.2.2. Matrices polyépoxy .....	42
1.3. Composite à fibres de carbone recyclées / matrice polyépoxy biosourcée : Mise en œuvre.....	42
1.3.1. Recyclage des fibres de carbone issues du CFRP .....	42
1.3.2. Polyépoxy biosourcée .....	43
1.3.3. Mise en œuvre .....	44
1.4. Protocole de formulation des systèmes réactifs .....	44
2. Méthodes .....	45
2.1. Analyse thermogravimétrique .....	45
2.1.1. Principe.....	45
2.1.2. Dispositif expérimental .....	45
2.2. Turbidimétrie.....	47
2.2.1. Principe.....	47
2.2.2. Dispositif expérimental .....	47
2.2.3. Traitement des données .....	48

2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	49
2.4. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	49
2.4.1. Principe.....	49
2.4.2. Dispositif expérimental .....	50
2.5. Spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	50
2.5.1. Principe.....	50
2.5.2. Dispositif expérimental .....	50
2.6. Essais mécaniques .....	51
2.6.1. Mode élancement :Traction .....	51
2.6.1.1. Principe.....	51
2.6.1.2. Dispositif expérimental .....	51
2.6.2. Mode cisaillement : Analyse Mécanique Dynamique.....	52
2.6.2.1. Principe.....	52
2.6.2.2. Dispositif expérimental .....	52
2.7. Etude quantitative de relation structure-propriété (QSPR) .....	53

**Chapitre 3 : Elaboration d'un procédé de recyclage de composites fibres de carbone / matrices polyépoxy amine .....** **55**

1. Elaboration d'un procédé de recyclage chimique .....	55
1.1. Formulation de systèmes réactifs .....	56
1.2. Suivi turbidimétrique du milieu réactionnel.....	60
1.3. Stabilité / efficacité du milieu oxydant .....	64
1.4. Optimisation des conditions opératoires par modèle QSPR .....	65
1.4.1. Description du domaine expérimental.....	65
1.4.2. Optimisation des conditions opératoires par un réseau neuronal artificiel ANN... .....	67
2. Etude du mécanisme de dépolymérisation .....	73
2.1. Sélectivité du mécanisme de dégradation .....	73
2.2. Analyse de la matrice dépolymérisée.....	74



2.3. Proposition d'un mécanisme de dépolymérisation .....	76
3. Recyclage et réutilisation .....	80
3.1. Recyclage des constituants.....	80
3.2. Réutilisation des résidus.....	84
4. Discussion .....	85
<b>Chapitre 4 : Etude de la fibre de carbone recyclée .....</b>	<b>87</b>
1. Etude de la matière résiduelle en surface de la fibre de carbone recyclée .....	87
1.1. Observation par microscopie électronique à balayage .....	87
1.2. Analyse du dépôt en surface.....	90
1.2.1. Influence des paramètres opératoires .....	90
1.2.1.1. Influence de la température .....	90
1.2.1.2. Influence du temps de réaction.....	91
1.2.2. Origine du dépôt.....	92
1.2.3. Composition élémentaire du dépôt.....	93
2. Analyse élémentaire fonctionnelle de la surface de la fibre de carbone par spectrométrie XPS.....	94
2.1. Effet de l'oxydation sur les fibres initiales désensimées.....	94
2.2. Effet de l'oxydation sur les fibres recyclées .....	96
3. Comportement mécanique de la fibre de carbone .....	97
3.1. Module de traction uniaxiale des fibres de carbone recyclées .....	97
3.2. Comparaison fibre initiale / fibre recyclée.....	98
4. Discussion .....	99
<b>Chapitre 5 : Etude du composite fibres de carbone recyclées / matrice polyépoxy biosourcée.....</b>	<b>101</b>
1. Observation en MEB de l'interface fibres / matrice .....	101
1.1. Interface fibres de carbone initiales / matrice .....	101
1.2. Interface fibres de carbone recyclées / matrice .....	102
1.3. Interface fibres de carbone partiellement recyclées / matrice .....	103

2. Analyse du comportement mécanique en cisaillement .....	104
2.1. Composites renforcés fibres de carbone initiales .....	105
2.1.1. Module conservatif.....	106
2.1.2. Module dissipatif.....	106
2.2. Composites renforcés fibres de carbone recyclées.....	107
2.3. Composites renforcés fibres de carbone partiellement recyclées.....	108
3. Discussion .....	109
3.1. Influence de l'introduction de fibres recyclées dans la matrice .....	109
3.2. Comparaison des composites avec fibres de carbone initiales / fibres de carbone recyclées .....	111
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>115</b>
<b>Brevets, publications et communications de l'auteur sur le sujet.....</b>	<b>119</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>121</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>133</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>134</b>



# Liste des abréviations

<b>AC :</b>	Acide Citrique
<b>ACV :</b>	Analyse de Cycle de Vie
<b>AMD :</b>	Analyse Mécanique Dynamique
<b>ANN :</b>	Artificial Neural Networks (Réseau de neurones artificiels)
<b>ATG :</b>	Analyse ThermoGravimétrique
<b>CFRP :</b>	Carbon-Fiber-Reinforced Polymer (Polymère renforcé de fibres de carbone)
<b>CP :</b>	Carbonate de Propylène
<b>EDS :</b>	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X)
<b>MEB :</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>IRTF :</b>	Infra-Rouge à Transformée de Fourier
<b>PES :</b>	Poly(ÉtherSulfone)
<b>QSPR :</b>	Quantitative Structure Property Relationships (Étude quantitative de relation structure-propriété)
<b>TDM :</b>	Taux de dégradation de la matrice [%]
<b>TFR :</b>	Temps de fin de réaction [h]
<b>XPS :</b>	X-Ray Photoelectron Spectrometry (Spectrométrie Photoélectronique X)



# Introduction

Avec une croissance annuelle entre 2020 et 2027 estimée à 7,6 % par an, les matériaux composites confirment leur développement stratégique dans les secteurs industriels du transport, du bâtiment ou encore de l'énergie. Les matériaux polymères renforcés de fibres de carbone (CFRP) sont particulièrement concernés car la demande mondiale a triplé entre 2010 et 2020.

Ces matériaux ont permis une importante diminution de la masse des structures. De ce fait, dans le domaine du transport aérien, terrestre et maritime l'utilisation de matériaux composites entraîne des économies de carburant significatives et une réduction des émissions de gaz à effet de serre.

La diminution de l'empreinte environnementale des structures est aujourd'hui limitée par la gestion de fin de vie de ces matériaux. En 2015, seul 9 % des déchets polymères produits ont été recyclés, 12 % incinérés et 79 % ont été enfouis ou stockés dans l'environnement. Les matériaux composites suivent la même évolution. Il est important de noter qu'en 2022 le volume de déchets composites en France a été estimé à plus de 15 000 tonnes.

La transformation profonde de la société d'une économie linéaire vers une économie circulaire, l'accroissement de la pression réglementaire et la volonté des consommateurs / industriels impliquent un changement dans la gestion de la fin de vie des déchets. Les matériaux composites sont au cœur de cette évolution car ils sont la clé d'une stratégie bas carbone dans les secteurs du transport mais également du bâtiment et de l'énergie.

Différentes voies de gestion des déchets ont été développées et hiérarchisées par la réglementation, parmi lesquelles la réutilisation, le recyclage, la valorisation énergétique ou encore l'enfouissement. Dans le cas où la réutilisation n'est pas possible, le recyclage est l'une des méthodes les plus vertueuses.

Les composites thermodurcissables sont les plus difficiles à recycler du fait que leur matrice ne peut pas être fondue. Ils restent cependant essentiels dans plusieurs secteurs industriels car ils possèdent une excellente résistance à la température et permettent, grâce à une faible viscosité lors de la mise en œuvre, la réalisation de pièces de morphologies complexes.

Dans le domaine des matériaux composites à matrice thermodurcissable, trois techniques de recyclage sont développées : le recyclage mécanique, thermique et chimique.

Afin d'être industrialisées, les techniques proposées doivent apporter un bénéfice environnemental mais également tendre vers un modèle économique pérenne. La récupération de fibres continues permet une meilleure valorisation du renfort sur un plan technique mais aussi économique. En effet, le prix de la fibre de carbone continue peut atteindre 200 € / kg alors que celui des fibres courtes débute à 5 € / kg.

Ainsi, le développement d'un nouveau procédé de recyclage chimique à faible impact environnemental, de fibres de carbone continues est pertinent. Il permet de répondre aux défis techniques du recyclage de composites à matrice thermodurcissable tout en respectant les critères de durabilité économique et écologique souhaités par les industriels. La problématique actuelle du recyclage chimique porte sur l'utilisation de solvants agressifs et des conditions opératoires limitantes (température et pression élevées). Dans le cas d'une implantation européenne, les procédés développés doivent respecter la réglementation REACH qui restreint l'utilisation de certaines substances chimiques. L'objectif de cette thèse a été de lever les verrous technologiques inhérents à ces contraintes.

Ces travaux de recherche ont été réalisés dans le cadre d'une convention industrielle de formation par la recherche (CIFRE) avec le soutien financier de l'association nationale recherche technologie (ANRT). L'étude a été menée en collaboration avec le département R&D de la société Expleo, l'équipe des systèmes moléculaires organisés et développement durable (SMODD) du laboratoire des IMRCP et l'équipe de physique des polymères (PHYPOL) du CIRIMAT à l'Université Toulouse III – Paul Sabatier.

Le mémoire, structuré en 5 chapitres, présente le développement d'un nouveau procédé de recyclage chimique à faible impact environnemental, de composites structuraux constitués de fibres de carbone continues dans des matrices polyépoxy.

Le **premier chapitre** présente les composites thermodurcissables à matrice polyépoxy renforcés de fibres de carbone et l'état de l'art des techniques de recyclage de ces matériaux. Il expose les protocoles, les avantages et les inconvénients des différentes techniques de recyclage et détaille les mécanismes réactionnels mis en jeu dans le cas du recyclage chimique.

Les matériaux utilisés dans cette étude, les protocoles de recyclage des fibres de carbone et de mise en œuvre des composites développés sont décrits dans le **deuxième chapitre**. Il présente également les techniques analytiques utilisées.

Dans le **troisième chapitre**, différentes formulations réactives sont développées et leur efficacité sur un composite polyépoxy / fibres de carbone est analysée. La formulation la plus performante est optimisée par le modèle QSPR et un mécanisme réactionnel de dépolymérisation est proposé. Le recyclage des constituants et le devenir de la matrice polyépoxy sont discutés.

Le **chapitre 4** présente l'analyse de la fibre de carbone recyclée : son état de surface, sa stabilité chimique dans le milieu réactionnel et ses propriétés mécaniques. Dans certaines conditions expérimentales, un dépôt est observé sur la fibre. Son origine et sa composition sont également détaillées.

Les composites mis en œuvre en utilisant des fibres recyclées sont analysés dans le **chapitre 5**. L'interface fibres / matrice est observée par MEB et le comportement mécanique en cisaillement est caractérisé par analyse mécanique dynamique. Il est ensuite comparé à des composites renforcés de fibres initiales et des composites renforcés de fibres partiellement recyclées.





---

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

---

## 1. Composites fibres de carbone / matrice polyépoxy

### 1.1. Fibres de carbone

#### 1.1.1. Généralités

Les fibres de carbone sont l'un des renforts les plus utilisés dans les composites industriels haute performance, notamment lorsqu'elles sont associées aux matrices polyépoxy avec des ensimages spécifiques performants. Aujourd'hui, les composites renforcés fibres de carbone (CFRP) se retrouvent dans beaucoup d'industries de pointe nécessitant des matériaux à la fois légers et résistants. Citons par exemple les secteurs de l'aéronautique, du spatial, de l'automobile, du génie civil, des éoliennes, du sport, ou encore celui du biomédical<sup>1,2</sup>.

En 1880, les premières fibres de carbone sont utilisées comme filament dans une ampoule incandescente par l'inventeur Thomas Edison. Il faudra attendre les années 60 et plusieurs décennies de recherche pour développer les premières fibres de carbone à partir du polyacrylonitrile (PAN)<sup>3</sup>. Dans les années qui suivirent, plusieurs sociétés à travers le monde ont commencé à industrialiser les fibres de carbone à partir de PAN<sup>1,3</sup>.

Les fibres de carbone peuvent être fabriquées à partir de différents précurseurs (rayonne, brai de pétrole, PAN) selon leur utilisation et les propriétés recherchées<sup>3</sup>. Les fibres ex-rayonne ne sont désormais plus utilisées comme renforts mécaniques mais seulement dans certaines applications thermiques sans contrainte mécanique importante<sup>1,4</sup>. Ces dernières n'ont plus d'intérêt économique, notamment à cause de procédés de fabrication trop coûteux par rapport aux fibres ex-PAN et ex-brai.

Les fibres produites à partir de brai de pétrole donnent des fibres isotropes qui sont des hydrocarbures polyaromatiques ou de mésophases qui sont obtenues par traitement thermique des brais isotropes jusqu'à la formation d'une structure type cristal liquide (dit « mésophase »).

Pour des applications de renfort, les précurseurs polyacrylonitrile (PAN) et brai de « mésophases » sont choisis car ils permettent de fabriquer des fibres couvrant une large

gamme de propriétés mécaniques. Dans le cas de très hauts modules, certaines fibres de carbone sont encore fabriquées à partir de brai de mésophase<sup>1,5</sup>.

Les renforts utilisés dans cette étude sont constitués de fibres ex-PAN majoritairement employées dans l'industrie aéronautique et spatiale pour leurs avantages économiques et leur haute résistance. Le procédé d'élaboration ainsi que la microstructure de ces fibres sont rappelés.

### 1.1.2. Procédé de fabrication des fibres ex-PAN

Le polyacrylonitrile est un polymère de la famille des polyacryliques (Figure 1). Des co-monomères peuvent être ajoutés dans la fabrication du PAN pour faciliter les étapes de transformation en fibres de carbone comme le méthacrylate de méthyle ou encore l'acétate de vinyle. La présence de ces co-monomères, qui varient selon l'application souhaitée, permet une meilleure stabilisation de la réaction d'oxydation et des temps plus courts.

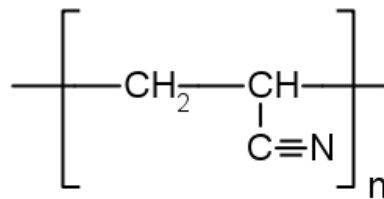


Figure 1. Unité répétitive du polyacrylonitrile ou PAN

Ce précurseur est fabriqué à l'aide de techniques de polymérisation et filage, bien connues de l'industrie du textile. Ces fibres sont utilisées pour la fabrication de fibres de carbone mais aussi dans la fabrication de fibres textiles<sup>5,6</sup>. Une fois l'étape de filage terminée, les chaînes sont orientées par étirage, allant jusqu'à 500 % d'allongement. Les fibres sont assemblées en mèches de 1000 à 24 000 filaments. Dans le cas du textile, ces mèches peuvent aller jusqu'à 320 000 filaments<sup>1</sup>.

Le PAN est transformé en fibres de carbone à l'aide de différentes étapes qui sont : l'oxydation, la carbonisation et la graphitisation. D'autres étapes de traitement de surface et d'ensimage sont ensuite appliquées pour permettre la mise en œuvre du composite.

L'étape d'oxydation est une des étapes les plus délicates qui demande beaucoup de surveillance car la réaction est exothermique et peut entraîner la fusion des filaments. Les

## 1. Composites fibres de carbone / matrice polyépoxy

fibres sont portées à une température comprise entre 200 et 300 °C<sup>5,7,8</sup>. Cette étape conduit à des réactions de cyclisation et de déshydrogénation, permettant l'oxydation des chaînes ainsi qu'une réticulation de ces dernières. Les filaments deviennent alors infusibles. Le PAN devient une structure oxydée et stabilisée dont l'un des modèles cyclo-aromatiques a été proposé par Takahagi et al. (Figure 2).

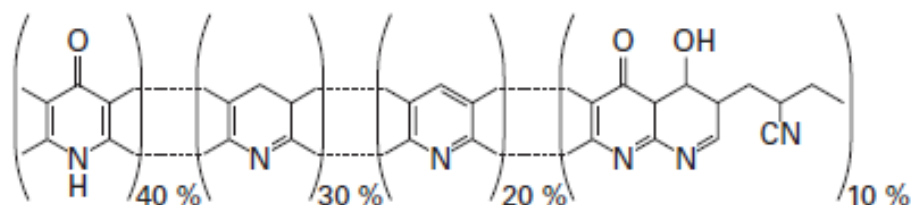


Figure 2. Structure proposée par Takahagi et al.<sup>1</sup>

La carbonisation, c'est-à-dire la formation organisée de plans polyaromatiques de carbone, s'effectue au cours d'une montée en température pouvant atteindre 1 500 °C pendant plusieurs minutes sous atmosphère d'azote. Près de 50 % de la masse des fibres est transformée en vapeur d'eau, en dioxyde de carbone, en méthane, en monoxyde de carbone ou encore en azote, en ammoniac et en cyanure d'hydrogène. Une fibre carbonisée contient 90 à 97 % de carbone alors que la fibre de PAN n'en contenait que 68 %, avec moins de 10 % d'azote et 1 % d'oxygène environ<sup>1,5</sup>. Les températures de carbonisation supérieures à 1 400 °C peuvent cependant être néfastes pour les propriétés mécaniques de la fibre. A de telles températures, une élimination des atomes d'azote se produit, formant ainsi des défauts pouvant diminuer, par exemple, la résistance à la traction. Ce n'est qu'à des températures supérieures à 1 800 °C que l'élimination totale des atomes d'azote permet un réarrangement du réseau, supprimant ainsi les défauts<sup>9</sup>.

La fibre obtenue à cette étape est une fibre dite « haute résistance ». Pour accéder à une fibre « haut module », une étape supplémentaire doit être réalisée. Elle consiste à porter la fibre carbonée à une température comprise entre 2000 °C et 3000 °C. Cette étape appelée graphitisation permet d'augmenter le nombre de couches polyaromatiques dans l'unité de base, permettant d'atteindre des taux avoisinant les 99 % de carbone. La densification du réseau entraîne une augmentation des propriétés mécaniques.

Pour faciliter les étapes ultérieures, un traitement de surface de la fibre peut être réalisé : par exemple un traitement électrochimique<sup>10,11</sup>, un traitement chimique (polarisation de la surface par oxydation)<sup>12,13</sup> ou encore un traitement plasma<sup>14</sup>.

### 1.1.3. Ensimage des fibres de carbone

L'ensimage permet de manipuler les fibres de carbone sans les détériorer et sans dommage pour l'utilisateur. Sa fonction majeure est de créer une continuité fibre-matrice permettant d'assurer un transfert des contraintes mécaniques de la matrice aux fibres. Il conditionne les performances mécaniques et physiques du composite. La qualité de l'ensimage dépend essentiellement des liaisons physiques et chimiques qui se créent à l'interface fibre / ensimage mais aussi ensimage / matrice. L'ensimage est évidemment spécifique de la matrice (il dépend de la famille de polymères à laquelle appartient la matrice). Pour les composites à matrice polyépoxy, il est principalement constitué d'oligomères époxydes de faible masse molaire et représente 0,5 à 1,5 %<sup>15</sup> de la masse totale des fibres. Ce dernier peut être déposé par voie liquide à partir d'une solution ou d'une émulsion<sup>16,17</sup>. La forte compatibilité chimique entre les oligomères de l'ensimage et la résine époxyde permet le développement d'un réseau tridimensionnel solidaire des fibres.

## 1.2. Matrices polyépoxy

### 1.2.1. Généralités

Les polyépoxy sont des polymères constitués d'un réseau 3D issu de la polymérisation d'une résine époxyde (Figure 3) et d'un durcisseur. Ils forment alors des nœuds de réticulation par liaison covalente et constituent un réseau tridimensionnel.

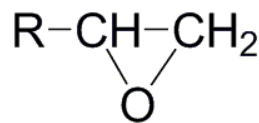


Figure 3. Fonction époxyde

Les therm durcissables représentaient en 2013, 20 % de la production de polymère à travers le monde et les polyépoxy représentaient 70 % du tonnage de cette famille de polymère<sup>18</sup>. En effet, les résines époxydes sont particulièrement intéressantes car elles ont d'excellentes propriétés physiques et mécaniques, un bon comportement thermique et chimique (résistance aux bases faibles et fortes et aux acides faibles)<sup>19</sup>.

## 1. Composites fibres de carbone / matrice polyépoxy

Parmi les différentes résines époxydes, 90 % sont fabriquées à partir du prépolymère Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA)<sup>18</sup>. Il est lui-même synthétisé à l'aide de Bisphénol A et d'épichlorhydrine (Figure 4).

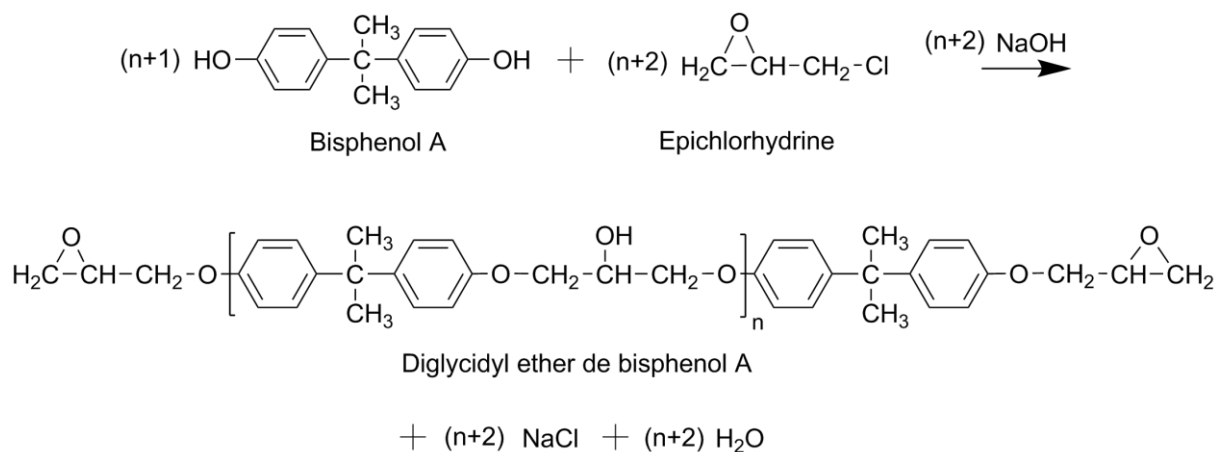


Figure 4. Réaction de synthèse du Diglycidyl Ether de Bisphénol A<sup>20</sup>

Du fait de la morphologie de la fonction époxyde (Figure 3), différents types de durcisseurs peuvent être utilisés afin de constituer le réseau polyépoxy. Cette mise au point bibliographique se concentrera sur les deux types de durcisseurs les plus courants : les polyamines et les anhydrides d'acide.

### 1.2.2. Synthèse par polyaddition des réseaux époxyde-amine

La réaction de réticulation de la résine avec un durcisseur amine est une synthèse par polyaddition, c'est-à-dire une polymérisation par étapes sans élimination de sous-produits. Cette réaction peut mener à différentes possibilités (Figure 5).

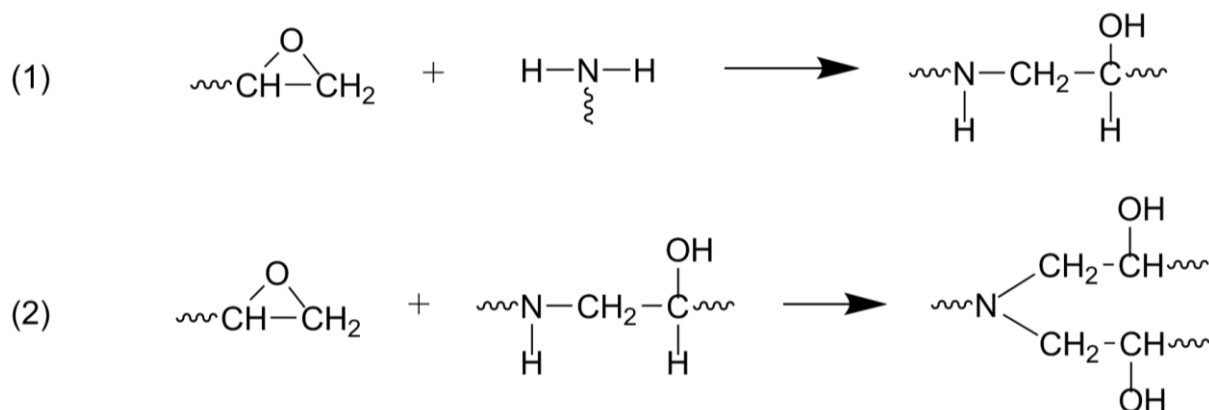


Figure 5. Mécanisme de réticulation d'un réseau époxyde-amine<sup>21,22</sup>

La première et la seconde sont illustrées sur la Figure 5. Initialement, l'amine primaire réagit avec le cycle oxirane pour former un alcool secondaire ainsi qu'une amine secondaire. Cette dernière, qui a une réactivité plus faible que l'amine primaire, peut réagir de nouveau avec une fonction époxy formant une amine tertiaire ainsi que l'apparition d'un deuxième alcool secondaire<sup>23</sup>.

Horie *et al.* postulent la présence de liaisons hydrogène formées avec l'oxygène du cycle époxy, formant des groupements hydroxyles. La formation de ce complexe favorise alors l'attaque nucléophile de l'amine sur l'époxy<sup>24</sup>. L'augmentation des groupements hydroxyles due aux deux premières réactions entraîne alors un effet auto-catalytique.

La 3<sup>ème</sup> réaction envisageable est la réaction d'éthérification entre un alcool secondaire formé et la fonction époxy (Figure 6). Cette réaction n'apparaît que lorsque la réactivité de l'amine secondaire est faible, et à des températures supérieures à 150 °C. Ainsi, pour des diamines aliphatiques, cette réaction pourra être négligée alors qu'elle devra être considérée pour les durcisseurs aminés aromatiques<sup>23,25</sup>.

De plus, un excès de fonctions époxyde comparé au nombre d'amines, favorise la réaction d'éthérification.

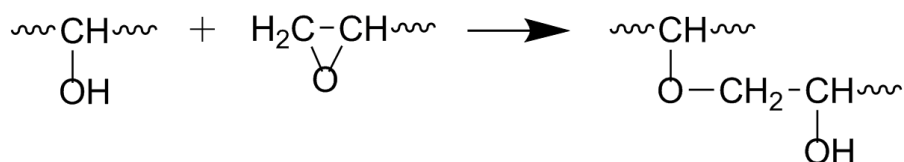


Figure 6. Réaction d'éthérification entre un alcool secondaire et un époxyde

La 4<sup>ème</sup> réaction possible est l'homopolymérisation des groupes époxy. Cette dernière requiert la présence de base de Lewis, qui dans notre cas se caractérise par la présence d'amine tertiaire à la suite de la réaction (2), Figure 5. Cependant, les amines tertiaires formées présentent une grande gêne stérique ce qui empêche leur effet catalytique vis-à-vis de la réaction d'homopolymérisation. Cette réaction n'est donc pas considérée<sup>23</sup>.

La réaction d'un durcisseur aminé avec le prépolymère époxyde entraîne alors la formation d'un réseau tridimensionnel infusible (Figure 7). Ces durcisseurs peuvent être aliphatiques, cyclo-aliphatiques ou aromatiques.

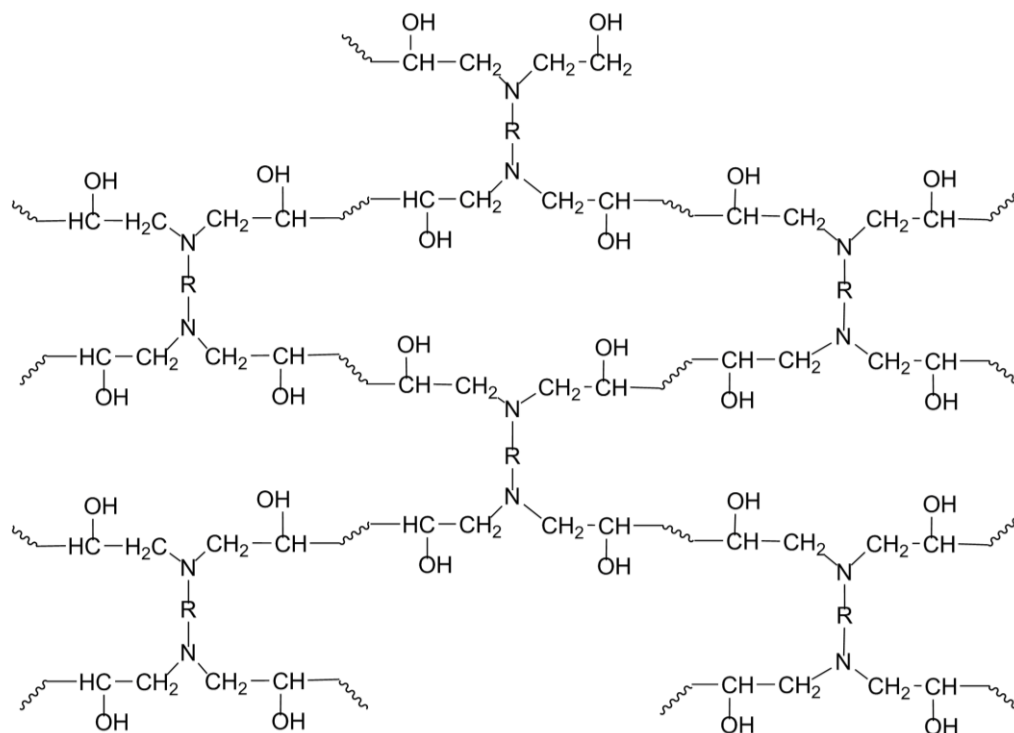


Figure 7. Modélisation d'un réseau polyépoxy réticulé par un durcisseur amine<sup>21</sup>



### 1.2.3. Synthèse par polymérisation ionique des réseaux époxyde-anhydride

La deuxième grande famille de durcisseurs pour les résines époxydes est constituée des anhydrides d'acide. Les réactions époxyde-anhydride sont plus complexes que les époxyde-amine car elles nécessitent trois étapes : une initiation par une base de Lewis (amine tertiaire dans une grande majorité de cas), une polymérisation anionique et une terminaison. La phase d'initiation est encore discutée dans la littérature qui conclut à la formation d'un zwitterion<sup>26-28</sup>. Pour Park *et al.*<sup>28</sup>, le catalyseur ouvre le cycle époxyde par attaque nucléophile (Figure 8) alors que pour Amirova *et al.*<sup>27</sup> l'attaque se produit directement sur la fonction anhydride. L'alkoxyde peut alors attaquer le centre électrophile d'un carbone de la fonction anhydride entraînant une polymérisation en chaîne. Cette polymérisation s'arrête par désactivation du centre actif.

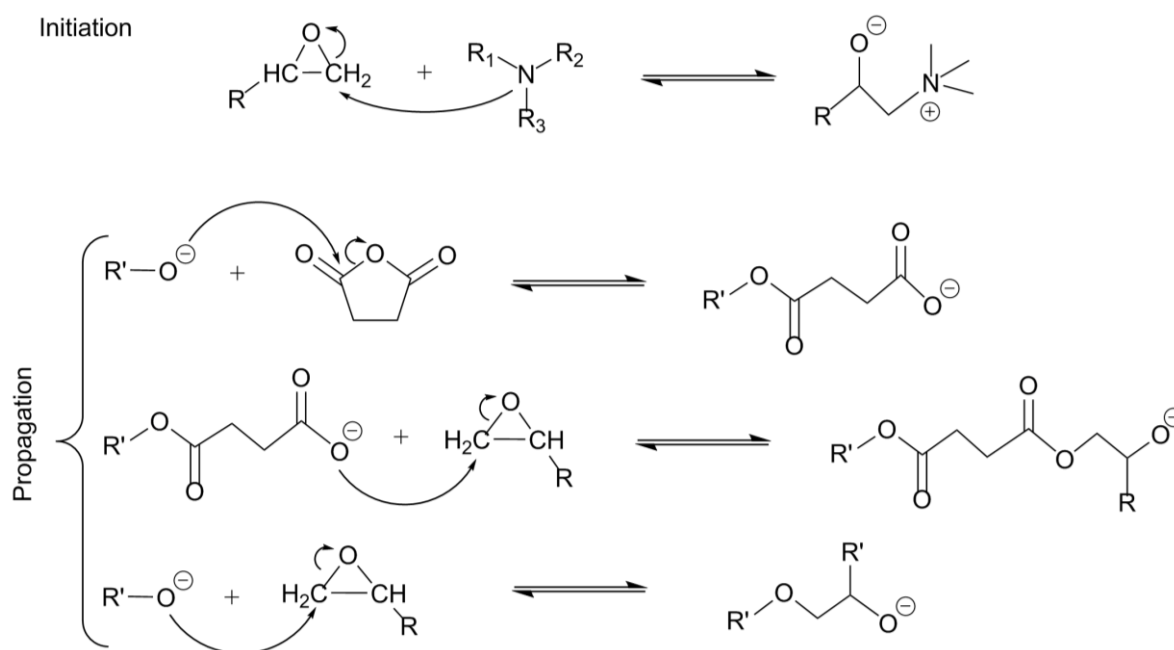


Figure 8. Mécanisme de réticulation d'un réseau époxyde-anhydride<sup>26</sup>

### 1.2.4. Formulation

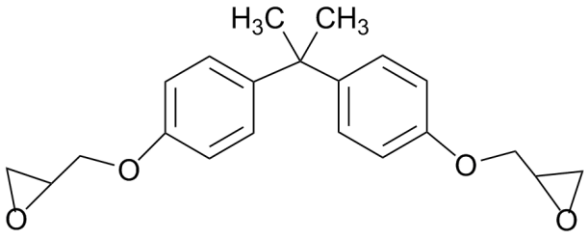
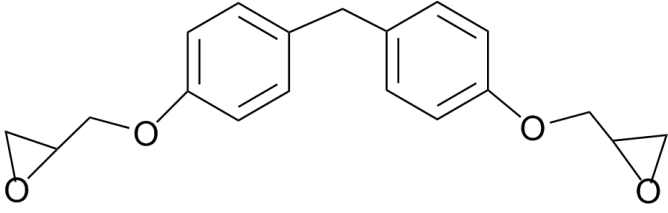
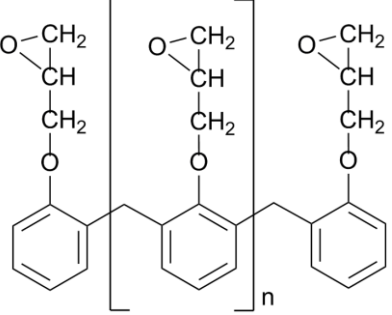
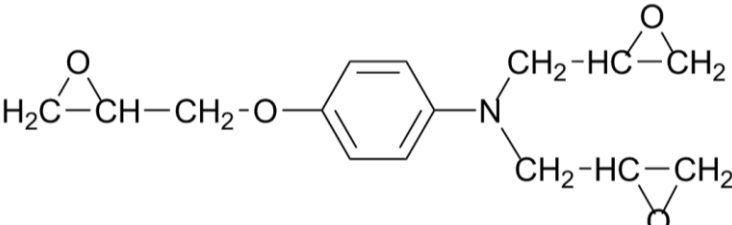
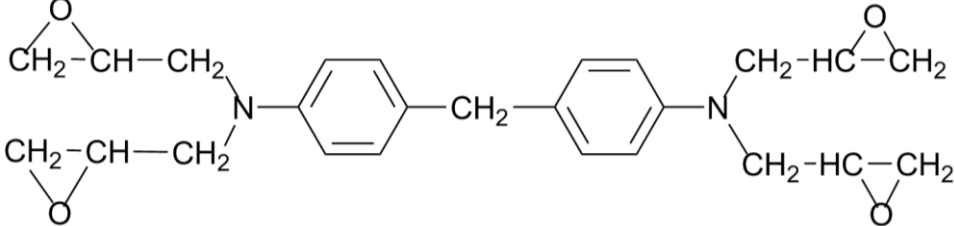
#### 1.2.4.1. Prépolymères et éléments de formulation

La préparation d'une matrice polyépoxy passe nécessairement par l'utilisation de molécules contenant la fonction époxyde, appelées prépolymères. Ces prépolymères, en présence d'un durcisseur et parfois d'un accélérateur ou des charges vont constituer un réseau tridimensionnel. Il existe plus d'une dizaine de prépolymères pouvant être utilisés en fonction

## 1. Composites fibres de carbone / matrice polyépoxy

de la mise en œuvre et de l'utilisation souhaitée. On peut citer par exemple le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA), diglycidyl éther de bisphénol F (DGEBF), le triglycidyl aminophénol (TGPA) et tétraglycidyl diaminodiphénylméthane (TGDDM), les résines Novolaques ou Polyglycol (Tableau 1).

Tableau 1. Formule de prépolymères époxydes courants<sup>29</sup>

Molécule	Formule
DGEBA	
DGEBF	
Novolaque	
TGPA	
TGDDM	

Les résines phénol-novolaques sont des résines présentant des groupements phénoliques reliés entre eux par des groupes méthylènes. Comme pour le bisphénol A, la fonction époxyde est apportée par la réaction de l'épichlorohydrine sur la molécule en question. Ce type de résine sera préféré lorsque le transformateur aura besoin d'une grande résistance thermique ou chimique. Cette stabilité est essentiellement apportée par les noyaux phénoliques<sup>20</sup>.

Les résines constituées à partir de bisphénol F sont préférées lorsque le transformateur utilise un procédé de mise en œuvre nécessitant une faible viscosité. Le remplacement des groupements méthyles CH<sub>3</sub> par des hydrogènes diminue la gêne stérique et donc la viscosité. Les composés cyclo-aliphatiques comme les résines Araldite<sup>®</sup> présentent elles aussi une faible viscosité et sont souvent utilisées dans l'électronique, ou en application extérieure. Elles remplacent donc les résines de bisphénol A qui ne présentent pas des propriétés d'isolation électriques optimales pour ces applications. Les liaisons saturées des résines cyclo-aliphatiques permettent d'augmenter cet indice alors que les éléments extérieurs (l'eau ainsi que les UV) contribuent à sa diminution<sup>20</sup>.

Les monomères DGEBA, DGEBF et novolaques sont des molécules présentant une bifonctionnalité, c'est-à-dire qu'elles sont composées de deux fonctions époxyde, leur permettant de réagir deux fois avec un durcisseur. On peut aussi trouver sur le marché des monomères époxydes ayant trois fonctions, c'est le cas du TGAP ou du triglycidyl de paraminophénol. Certaines molécules sont tétra-fonctionnelles c'est-à-dire qu'elles possèdent quatre fonctions comme le 4,4'-tétradiglycidyl diaminodiphénylméthane ou TGDDM. Ces monomères ont la particularité de former des réseaux plus denses<sup>30</sup>.

En plus des caractéristiques mécaniques, la densité de réticulation modifie le coefficient de diffusion des réseaux. Le sens de cette évolution est encore discuté dans la littérature et semble dépendre de la polarité de la matrice polyépoxy. Ma *et al.*<sup>31</sup> ont étudié l'impact de la densité de réticulation sur la dégradation chimique de matrice polyépoxy. Ils ont montré que pour un même couple de prépolymère / durcisseur, plus le rapport amine / époxy augmente et plus le temps de réaction de dégradation augmente (Figure 9). D'après leurs travaux, la diminution de la mobilité des chaînes polymères et du volume libre entraîne une diminution du coefficient de diffusion des constituants (solvants, réactifs, catalyseurs) à l'intérieur du réseau. Pour Liu *et al.*<sup>32</sup> les hautes densités de réticulations et par conséquent les hautes températures de transition vitreuse rendent également les matrices polyépoxy plus difficiles à dégrader.

Cependant, Bouvet<sup>33</sup> a montré, en s'appuyant sur divers travaux<sup>34,35</sup> ainsi que sur l'équation de Van Krevelen<sup>36</sup>, que l'augmentation de la teneur massique en eau dans un réseau

## 1. Composites fibres de carbone / matrice polyépoxy

polyépoxy est dépendante de la concentration en sites polaires de ce dernier. Comme les sites polaires se trouvent principalement sur les nœuds de réticulation, il en déduit que plus la densité de réticulation d'un réseau est importante, plus la teneur massique en eau dans le réseau augmente.

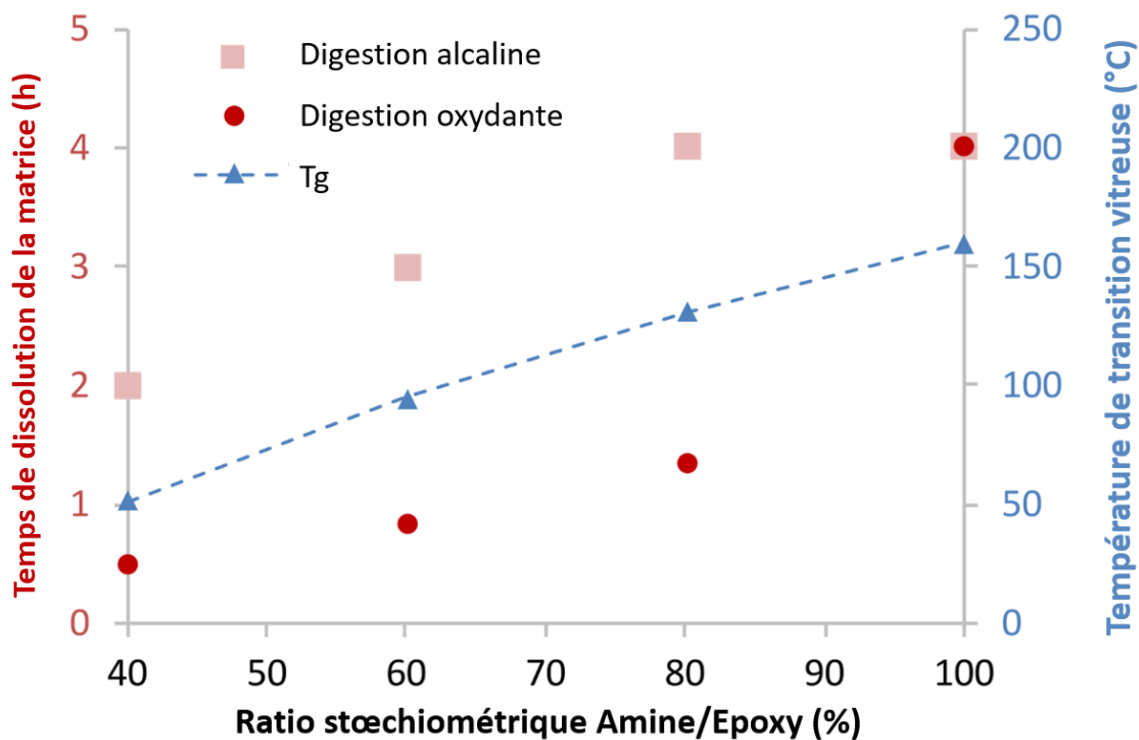


Figure 9. Evolution du temps de dégradation en fonction du ratio amine/époxyde pour un même couple prépolymère/durcisseur<sup>31</sup>

Cukierman a également montré pour différents réseaux époxyde-amine que le coefficient de diffusion d'absorption d'eau était corrélé à la densité de réticulation ainsi qu'à la rigidité des mailles<sup>37</sup>.

Il s'avère donc que la diffusion des solvants, réactifs et catalyseurs au sein des matrices polyépoxy soit corrélée à la densité de réticulation qui modifie la polarité du réseau et par conséquent l'affinité de la matrice avec le milieu. Ainsi, le Tableau 2 montre le lien qui peut être établi entre le paramètre de solubilité de Hildebrand de la matrice, et sa densité de réticulation.

Tableau 2. Evolution des propriétés de matrices polyépoxy en fonction de la densité de réticulation<sup>38</sup>

Réseau	Densité de réticulation théorique (mol.kg <sup>-1</sup> )	Tg (°C)	Paramètre de solubilité $\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )
DGEBA/TETA	3,43	130 ± 1	23,09
DGEBA/DAMP	2,51	122 ± 1	22,44
DGEBA/Jeffamine230 <sup>®</sup>	2,19	92 ± 1	22,20

Différents additifs, aussi appelés adjuvants peuvent être ajoutés à la formulation époxyde pour modifier ses propriétés. On trouve principalement les plastifiants, les charges (souvent minérale comme la silice, le talc, l'alumine ou encore le graphite), les colorants (pigments ou matières colorantes) ou encore les retardateurs de flamme et les diluants réactifs (crésyl glycidyl éther ou diépoxyéthyl-1,2-benzène)<sup>20</sup>.

Les plastifiants sont rarement utilisés dans le cas des composites à matrice thermodurcissable. En effet, l'accumulation du plastifiant à la surface des fibres peut entraîner une mauvaise interface, réduisant drastiquement ses propriétés mécaniques. Une des alternatives proposées est l'utilisation de thermoplastique ou de caoutchouc en seconde phase : on peut citer par exemple le polyéthersulfone (PES) ou le polyétherimide (PEI). Cette phase séparée du réseau polyépoxy permet alors l'augmentation de la ductilité du polymère sans affecter fortement les autres propriétés thermomécaniques comme la température de transition vitreuse.

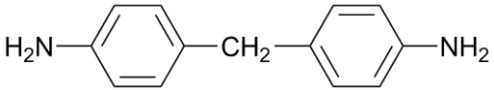
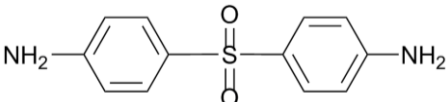
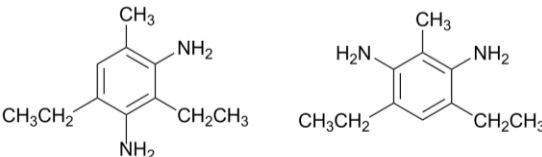
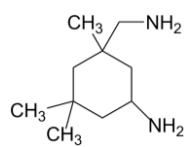
D'autres solutions consistent à flexibiliser le réseau réticulé, en introduisant par exemple des fonctions éther<sup>39</sup>. Ces solutions entraînent souvent une forte diminution de la température de transition vitreuse et des propriétés mécaniques.

La réticulation des résines époxydes s'effectue par l'ouverture d'un cycle époxyde par le durcisseur. Les deux principaux utilisés sont les durcisseurs aminés et les anhydrides d'acide. La différence de réactivité entre ces deux durcisseurs vient du fait que le premier agit lors d'une polymérisation par étape, alors que le second, les époxyde-anhydrides, réticule par polymérisation en chaîne.

## 1.2.4.2. Durcisseurs amines

Les durcisseurs peuvent être classés par rapport à la fonction chimique sur laquelle réagit le prépolymère mais aussi par rapport à la température de réticulation utilisée lors du procédé de mis en œuvre.

*Tableau 3. Formule de durcisseurs amines*

 <p>4,4'-Diaminodiphenylméthane (DDM)</p>	 <p>4,4'-Diaminodiphenylsulfone (DDS)</p>
 <p>Diéthyltoluène diamine (DETDA)</p>	$\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$ <p>Triéthylène tétramine (TETA)</p>
$\text{NH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}\left[\text{O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}\right]\text{NH}_2$ <p>Jeffamine®</p>	 <p>Isophorone diamine (IPDA)</p>

La réactivité dépend fortement de la polyamine utilisée. Les plus réactives sont les amines aliphatiques, on trouve ensuite les amines cyclo-aliphatiques et pour terminer, les amines aromatiques. Plus la réactivité est grande et plus la température de réticulation sera basse. Ainsi, les amines aliphatiques comme le diéthylène triamine (DETA) ou le tétraéthylène tétramine (TETA) auront des températures de réticulation à température ambiante. Leur température d'utilisation sera limitée et ne dépassera pas 80 °C<sup>39</sup>.

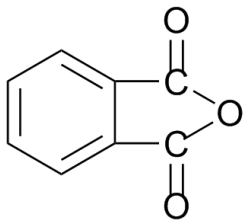
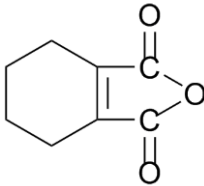
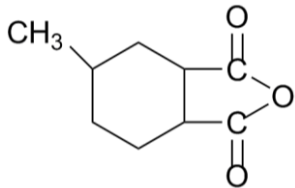
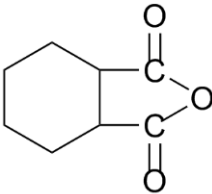
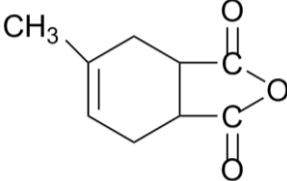
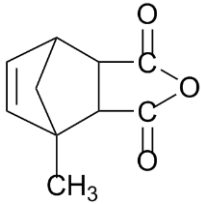
Les polyamines cyclo-aliphatiques telles que l'IPDA sont dans un cas intermédiaire. Leur caractère nucléophile est diminué par rapport aux durcisseurs aliphatiques, leur permettant une réticulation possible à température ambiante et une température d'utilisation jusqu'à 100 °C.

Les amines aromatiques comme la diaminodiphenylsulfone (DDS), la diéthyltoluène diamine (DETDA), ou la méthylène-bis(diisopropyl aniline) (MPDA) nécessitent des réticulations à haute température, ce qui demande une grande quantité d'énergie, mais permet d'atteindre des températures de transition vitreuse dépassant les 180 °C<sup>39</sup>.

### 1.2.4.3. Durcisseurs anhydrides d'acide

Les durcisseurs anhydrides, à l'instar des amines aromatiques nécessitent une température de réticulation élevée. De plus, la nécessité d'utiliser un catalyseur sont des inconvénients majeurs de ce type de durcisseur<sup>39</sup>. Cependant, les durcisseurs anhydrides permettent une meilleure maîtrise des phénomènes exothermiques et leur faible viscosité permet de l'adapter à des procédés de mise en œuvre demandant une grande fluidité. Les matrices produites ont une Tg élevée et de très bonnes propriétés électriques ce qui en fait le durcisseur le plus utilisé dans le domaine de la construction d'appareillage électrique<sup>20</sup>.

Tableau 4. Formule de durcisseurs anhydrides d'acide

 <p>Anhydride phtalique (PA)</p>	 <p>Anhydride tétrahydrophthalique (THPA)</p>	 <p>Anhydride méthylhexahydrophthalique (MHHPA)</p>
 <p>Anhydride hexahydrophthalique (HHPA)</p>	 <p>Anhydride méthyltétrahydrophthalique (MTHPA)</p>	 <p>Anhydride méthyl-5-norbornène dicarboxylique (MNA)</p>

Les durcisseurs les plus utilisés sont l'anhydride phtalique (PA), l'anhydride tétrahydrophthalique (THPA), l'anhydride méthyltétrahydrophthalique (MTHPA), l'anhydride méthylhexahydrophthalique (MHHPA) et l'anhydride méthylnorbornène dicarboxylique (MNA) (Tableau 4).

### 2. Recyclage des composites fibres de carbone / matrice polyépoxy

A l'instar de la production et de la demande en matériaux composites renforcés en fibres de carbone, la masse de déchets va continuer à augmenter de manière exponentielle dans les prochaines décennies<sup>40</sup>. La Figure 10 montre l'évolution du gisement mondial de déchets en matériaux composites renforcés en fibres de carbone d'ici à 2050. La masse de déchets devrait être multipliée par 5 entre 2020 et 2050 pour atteindre 30 000 t/an.

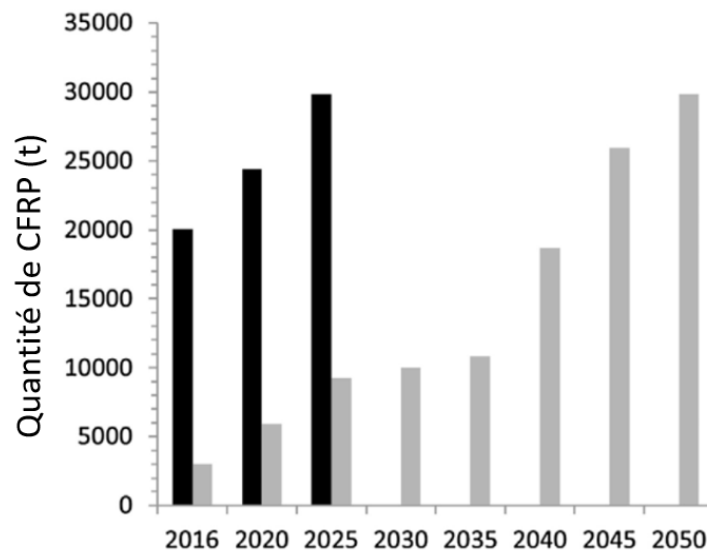


Figure 10. Evolution de la demande en CFRP dans le secteur aéronautique (en noir) comparé au gisement mondial de déchet des CFRP entre 2016 et 2050<sup>40</sup> (en gris)

Le contexte réglementaire autour de la valorisation des déchets et notamment des polymères et composites est de plus en plus exhaustif et contraignant pour les industries. Premièrement au niveau national, comme défini par l'article L541-1 du code de l'environnement qui, parmi les objectifs projetés de :

- « Réduire de 50 % les quantités de produits manufacturés non recyclables mis sur le marché avant 2020 »
- « Tendre vers l'objectif de 100 % de plastique recyclé d'ici le 1er janvier 2025 »

L'article 24 de la loi n°2018-1317 prévoit entre 2020 et 2021 une majoration de 12€ pour chaque tonne de déchets non dangereux envoyée en stockage et une majoration de 5€ pour ceux envoyés en incinération.



Sur le plan européen, la directive n°2008/98/CE du 19 novembre 2008 permet de donner un cadre juridique et une hiérarchisation de la gestion des déchets. Elle dispose que la prévention et la réutilisation des déchets doivent être privilégiées avant la mise en place d'un procédé de recyclage. Dans le cas où la prévention et la réutilisation ne sont plus possibles, le recyclage est alors la voie à privilégier pour tendre vers une économie circulaire et durable.

L'utilisation de la fibre de carbone permet de réduire la consommation de carburant en allégeant la masse des structures. En revanche, la production est un procédé énergivore, principalement liée aux différents traitements thermiques subis par le précurseur (Chapitre 1 - 1.1). Selon l'évaluation environnementale, la production d'1kg de fibres de carbone génère de 24,4 à 31 kg de CO<sub>2eq</sub><sup>41</sup> et jusqu'à 41 kg CO<sub>2eq</sub> pour une fibre haute résistance (Base IMPACTS®), ce qui est environ 10 à 15 fois supérieur à l'empreinte carbone d'1kg de fibres de verre<sup>41</sup>. La mise en œuvre de procédés de recyclage performants est essentielle pour récupérer un renfort fibreux à haute propriété mécanique, dont l'impact environnemental soit acceptable.

Dès 2022, le déficit d'approvisionnement des fibres de carbone issues de matières premières devrait atteindre 22 000 tonnes dans le monde<sup>42</sup>. L'utilisation de fibres de carbone recyclées pourrait également contribuer à pallier cette pénurie.

### 2.1. Techniques de recyclage

#### 2.1.1. Recyclage mécanique

Le recyclage des composites renforcés en fibres de carbone par broyage mécanique a débuté dans les années 50, c'est pourquoi il s'agit aujourd'hui d'une des techniques les plus matures<sup>43,44</sup>. Les déchets de composites sont d'abord récupérés, triés et découpés en petits fragments. Les fragments passent ensuite dans une broyeuse à faible vitesse afin de réduire leur taille entre 50 et 100 mm. Si aucune pièce métallique n'est présente, les déchets sont transférés dans une broyeuse à haute vitesse afin d'obtenir des particules de 50 µm à 10 mm<sup>43-46</sup>. Certains procédés permettent également de séparer les particules ayant un fort taux de matrice de celles ayant un taux de renfort important<sup>43</sup>.

Les particules peuvent être utilisées comme charges ou renforts dans l'industrie du composite notamment pour des préimprégnés<sup>46</sup> mais peuvent aussi servir de produit de comblement dans l'asphalte<sup>47</sup> par exemple. Malgré un prix de revient attractif, le recyclage mécanique a deux principaux inconvénients. Premièrement, la longueur initiale des fibres n'est pas conservée, ce qui réduit drastiquement leurs propriétés mécaniques. Deuxièmement, la fibre et la matrice ne

sont pas séparées ce qui ne permet pas une réutilisation optimale des renforts. Ce sont ces deux problématiques qui entraînent une faible valorisation de la matière et par conséquent un désintéressement de la filière de la fibre de carbone dont le coût de production est important<sup>44</sup>. A ce jour, le recyclage mécanique est majoritairement utilisé pour le recyclage des composites renforcés en fibres de verre<sup>45,48</sup>.

Afin d'exploiter au maximum les caractéristiques mécaniques de la fibre de carbone, il convient d'utiliser un procédé qui conserve une plus grande longueur des renforts et qui ne détériore pas la structure de la fibre.

### 2.1.2. Recyclage thermique

Certaines méthodologies de revalorisation des déchets comme l'incinération ou la combustion ne permettent pas une réutilisation de la matière mais seulement une valorisation énergétique des déchets. Elles ne sont donc pas, à proprement parler des techniques de recyclage<sup>49</sup>. Aujourd'hui, deux procédés thermiques sont utilisés pour le recyclage de ces composites : le lit fluidisé et la pyrolyse.

Le lit fluidisé est une technique en cours de développement qui consiste en l'utilisation d'un réacteur sous pression (10 à 25 KPa) dans lequel du sable de silice est fluidisé à l'aide d'un courant d'air chaud compris entre 450 et 550 °C<sup>46</sup>. Les composites en fin de vie sont préalablement découpés en fragment de 6 à 20 mm<sup>50</sup> pour atteindre une longueur en fin de procédé de 5 mm, un module d'Young équivalent aux fibres initiales et 75 % de la résistante à rupture<sup>51</sup>. Le principal inconvénient de ce procédé reste l'aspect duveteux des fibres obtenues et la nécessité de réduire drastiquement leur taille.

Le procédé thermique le plus étudié et utilisé aujourd'hui reste la pyrolyse. Il s'agit d'une décomposition thermique de la matrice thermodurcissable à une température variant entre 400 et 800 °C en fonction du type de matrice et du gaz utilisé<sup>52</sup>. Certains procédés fonctionnent jusqu'à 1 000 °C mais au-delà de 800 °C, les fibres peuvent être endommagées ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques. Dans une étude menée en 2012, Pimenta et Pino<sup>53</sup> ont étudié l'impact de différents cycles de pyrolyse sur les propriétés physiques et mécaniques de fibres de carbone commerciales AS4. Ils ont montré que les propriétés mécaniques des fibres résultantes étaient très dépendantes des conditions opératoires et notamment de la température. La Figure 11 montre pour différents procédés de pyrolyse en partant de 700 °C pour r-A vers des températures décroissantes pour r-B, r-C et r-D l'augmentation de la résistance à rupture  $X_f$ . Cette dernière peut atteindre dans les conditions les moins agressives,

plus de 95 % de la résistance à rupture des fibres de carbone initiales mais conserve 7,6 % de matrice résiduelle sur les fibres.

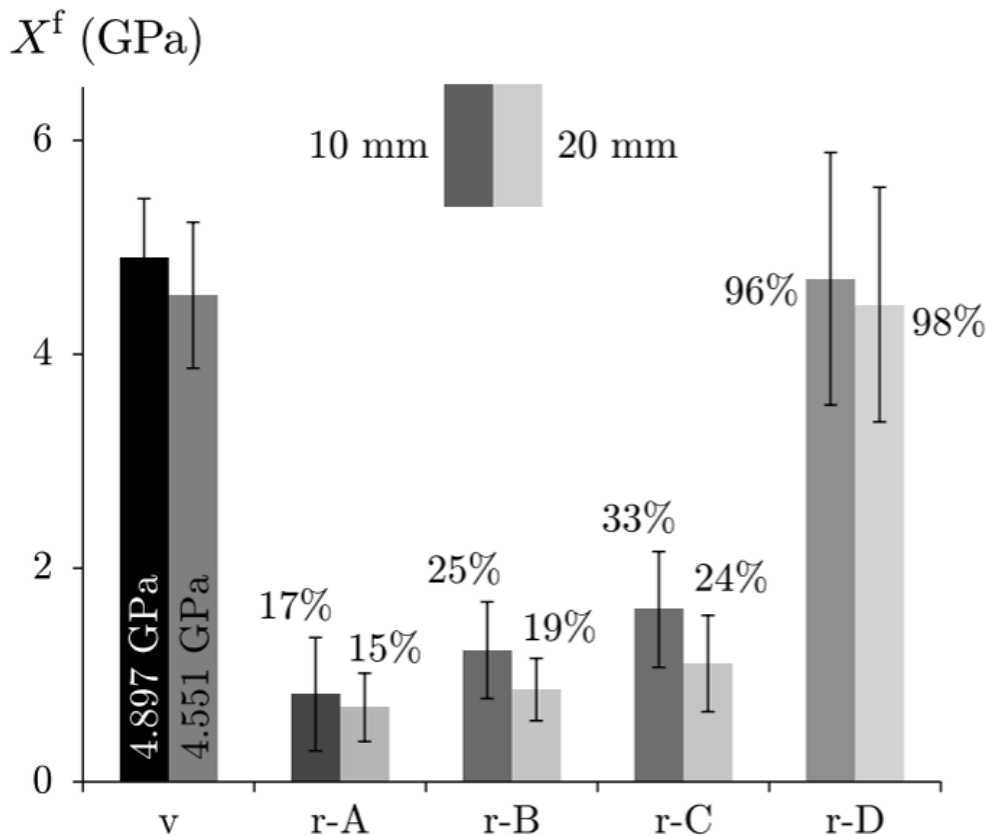


Figure 11. Résistance à la rupture de fibres de carbone : vierges et recyclées par différents cycles de pyrolyse - fibres de 10 mm de longueur (couleur foncé) et 20 mm de longueur (couleur claire)<sup>53</sup>

La décomposition de la matrice polyépoxy entraîne la formation d'espèces ayant un plus petit poids moléculaire sous forme solide, d'huile, de cire et de gaz<sup>54,55</sup>. Le Tableau 5 indique pour différentes températures de pyrolyse, le type et la proportion de résidus. On observe que plus la température de pyrolyse augmente, et plus la part de composés gras et gazeux (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO) augmente. Malgré certains travaux comme ceux de Gastelu *et al.*<sup>55</sup> permettant une revalorisation des gaz en H<sub>2</sub>, l'augmentation des composés volatils est problématique notamment dans une optique d'industrialisation car elle demande des étapes de traitement supplémentaires (comme le traitement thermique).

## 2. Recyclage des composites fibres de carbone / matrice polyépoxy

Tableau 5. Proportion des différents produits de dégradation en fonction de la température de pyrolyse<sup>54</sup>

Température (°C)	Résidu solide (% masse)	Huile/Cire (% masse)	Gaz (% masse)
350	81,7	18,0	0,2
400	70,7	27,6	1,7
500	67,4	31,3	1,2
600	69,6	29,4	1,0
800	65,3	31,7	3,0

D'autres méthodes, plus coûteuses en énergie, ont aussi permis de recycler des composites polyépoxy / fibres de carbone seulement avec de la vapeur d'eau à des températures comprises entre 600 et 800 °C. Jeong *et al.*<sup>56</sup> ont recyclé un composite DGEBA durci avec du diaminodiphénylméthane entre 700 et 800 °C en 140 minutes. Cependant, la résistance à la traction des fibres récupérées n'est plus qu'à 66 % de la valeur des fibres initiales.

Plus généralement, le procédé de pyrolyse et par extension l'ensemble des procédés thermiques ont un impact environnemental élevé lié à leur consommation énergivore et aux rejets dans l'atmosphère. D'après l'analyse de cycle de vie (ACV) réalisée par Meng *et al.*<sup>57</sup> la pyrolyse rejette 2,88 kg CO<sub>2</sub>eq/kg de déchets composites à fibres de carbone (contre 1,51 kg CO<sub>2</sub>eq/kg pour les procédés chimiques), ce qui en fait le procédé de recyclage le plus impactant avant la prise en compte des bénéfices environnementaux du recyclage de la fibre (crédit environnemental). Des méthodes moins énergivores et limitant les rejets volatiles ont donc été développées parallèlement à ces procédés comme le recyclage chimique.

### 2.1.3. Recyclage chimique

Le recyclage chimique peut être divisé en deux groupes : la solvolysse supercritique et le recyclage chimique par réactivité. La solvolysse supercritique utilise des solvants tels que l'eau, l'alcool (méthanol et éthanol) ou l'acétone dans des conditions supercritiques, quasi-critiques ou sous-critiques pour décomposer les matrices polyépoxy thermodurcissables.

Dans certains cas, une catalyse acide ou alcaline est ajoutée pour améliorer la capacité de dégradation du système<sup>42,58</sup>. Les conditions de dégradation dépendent du solvant utilisé.

Ainsi, Piñero-Hernanz *et al.*<sup>59</sup> ont utilisé de l'eau avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de KOH à une température comprise entre 250 et 400 °C et à une pression de 40 à 280 MPa pour récupérer des fibres de carbone qui conservent entre 90 et 98 % de la résistance à la traction par rapport aux fibres initiales. La solvololyse supercritique est difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle en raison du type spécifique de réacteurs nécessaires aux conditions supercritiques. En outre, le procédé est coûteux et consomme beaucoup d'énergie. Aucune ligne préindustrielle de recyclage des composites par solvololyse supercritique n'est connue avant 2020. La société alpha recyclage composites (Toulouse) a cependant lancé une ligne pré-pilote de 300 t/an par vapo-thermolyse (recyclage par vapeur d'eau)<sup>52,60</sup>. Pour réduire leur impact sur l'environnement, des procédés de recyclage chimique à pression atmosphérique ont été développés au cours des deux dernières décennies. Dans ces réactions, la matrice thermodurcie réagit chimiquement, ce qui entraîne la rupture des liaisons covalentes et la dépolymérisation de la matrice.

Parmi les solvants principalement utilisés, on retrouve les solvants aqueux (eau, peroxyde d'hydrogène) ou organiques (éthanol, alcool benzylique). En plus de leur caractère polluant ou non recyclable, certains solvants utilisés sont visés par la réglementation REACh. C'est le cas du N,N-diméthylformamide (DMF) ou de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) qui sont utilisés dans le cadre de réactions de transestérification<sup>61-63</sup>. Cette liste répertorie les substances susceptibles d'être impactées par une restriction ou une interdiction. L'intensification des réglementations et des interdictions rend l'utilisation de certains solvants organiques difficile voire impossible. Les procédés de recyclage chimiques industriels peinent à voir le jour en raison de la nature des produits chimiques employés, souvent toxiques et non recyclables.

Les différents réseaux polyépoxy existants (prépolymère DGEBA, TGPA, TGDDM et durcisseurs amines ou anhydrides) peuvent initier une grande diversité de réactions chimiques. Les réactions de dépolymérisation les plus employées sont des réactions d'oxydation<sup>31,56,64-71</sup>, de glycolyse / transéthérification<sup>72</sup>, transestérification<sup>63,73-75</sup>, clivage de la liaison C-N<sup>31,32,65,66,76-84</sup>, clivage benzène-carbone<sup>85,86</sup> et hydrogénéolyse<sup>87</sup>. Dans certains cas, l'utilisation d'un milieu acide ou basique permet de réduire le temps de réaction comme le montrent les travaux de Nie *et al.*<sup>81</sup> qui ont utilisé de l'hydroxyde de potassium fondu pour dégrader des matrices DGEBA / amine ou Ma et Nutt<sup>65</sup> qui ont comparé la réactivité d'un système alcool benzylique / K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec une dégradation acide. Des catalyseurs sont parfois utilisés, notamment pour initier la réaction de dégradation sur des amines tertiaires afin de cliver la liaison C-N. C'est le cas des acides de Lewis. On y retrouve principalement les sels

métalliques comme  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{FeCl}_3$ <sup>71,76,78</sup>. La section suivante décrit plus précisément les conditions et les mécanismes de dégradation des différents types de réactions.

### 2.2. Réactions de dégradation chimique des matrices polyépoxy

#### 2.2.1. Réaction d'oxydation

Les réseaux époxy-amine, très utilisés dans l'aéronautique pour leurs hautes performances, ne peuvent pas être dégradés de la même manière que les époxy-anhydride. Une méthode efficace pour les recycler dans des conditions douces est l'utilisation de réaction d'oxydation.

Des études ont été menées en utilisant le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) comme agent oxydant. En effet, ce dernier semble être un bon candidat pour un procédé à faible impact environnemental puisque les seuls sous-produits générés sont l'eau et l'oxygène, et de plus il est non toxique<sup>88</sup>. L'eau peut également agir comme un oxydant lorsqu'elle se trouve dans son état supercritique et de l'oxygène est parfois ajouté pour augmenter l'efficacité du système<sup>89-91</sup>. Malgré une bonne conservation des propriétés mécaniques des fibres, les fortes températures et pressions exigées pour atteindre cet état demandent des coûts importants de mise en œuvre à l'échelle industrielle<sup>42</sup>.

Le peroxyde d'hydrogène est un produit connu de l'industrie chimique et largement utilisé même s'il reste relativement instable, et son stockage reste délicat. Le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène seul est cependant trop faible pour dégrader efficacement une matrice époxy-amine. Différents prétraitements et catalyseurs sont nécessaires afin de dégrader ce type de composite, dans des conditions douces de pression et de température.

Malgré le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène, la haute densité de réticulation des matrices ne permet pas d'éviter une étape de prétraitement. En effet, Ma et Nutt<sup>65</sup> ont montré que pour des températures de réaction en dessous de la  $T_g$ , la diffusion était le facteur limitant et non la stœchiométrie de la réaction. Le composant utilisé pour l'étape de prétraitement est souvent l'acide acétique<sup>64,65,70,71</sup>. Ce solvant ne réagit pas chimiquement avec la matrice donc il peut être réutilisé. Les interactions inter plis étant moins fortes qu'en intra pli, l'étape de prétraitement permet un délaminage des plis du composite. Ceci augmente la surface de contact entre la matrice et le réactif, permettant de réduire le temps de dégradation.

Si l'acide acétique est le solvant privilégié pour cette étape, c'est aussi parce qu'il est l'un des solvants permettant un gonflement optimal de la matrice (Figure 12).

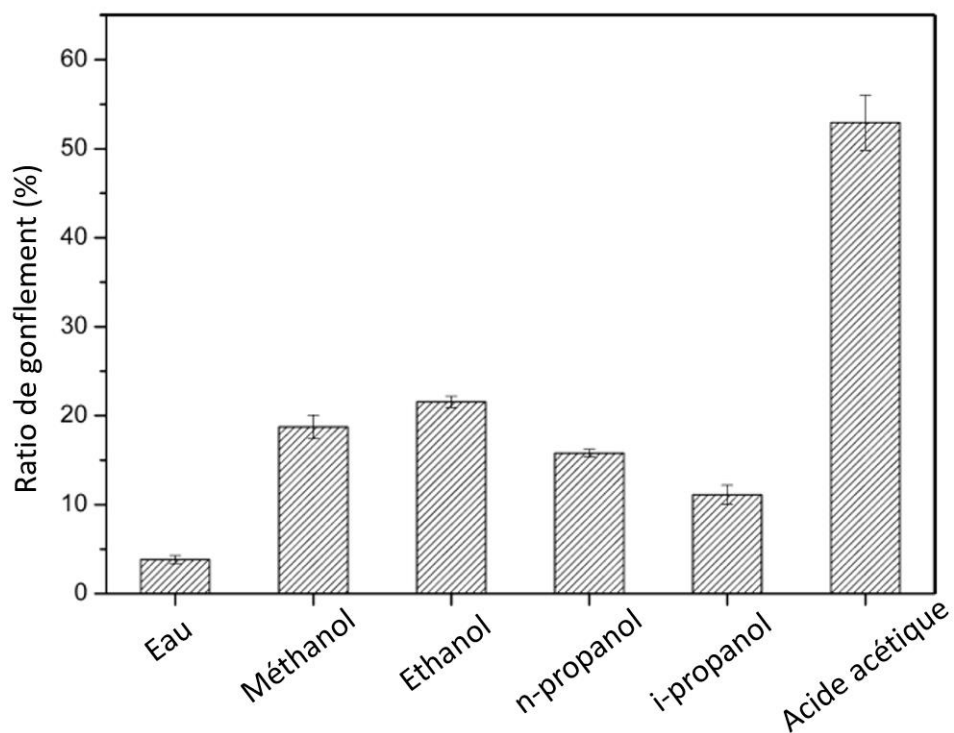


Figure 12. Gonflement d'une matrice polyépoxy dans différents solvants à 180 °C pendant 6 heures<sup>76</sup>

L'effet de gonflement induit par l'acide acétique permet non seulement le délaminage des plis mais aussi la pénétration de l'agent oxydant à l'intérieur du réseau.

La réaction de dégradation de la matrice par oxydation était un mécanisme très peu compris jusqu'en 2018 où Narvarro *et al.*<sup>71</sup> ont proposé une première approche. Celle-ci se base sur un mécanisme en deux étapes : un transfert d'atome d'oxygène, suivi d'une étape d'élimination (formation d'imine et hydrolyse d'imine) (Figure 13).

## 2. Recyclage des composites fibres de carbone / matrice polyépoxy

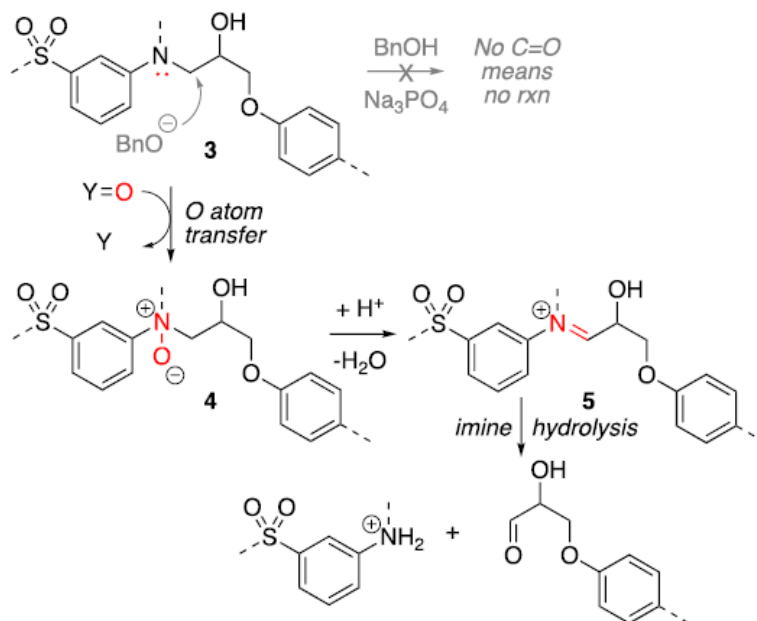


Figure 13. Mécanisme de clivage des réseaux époxy-amine sous conditions oxydantes<sup>71</sup>

Cette étude montre que la phase limitante est la phase d'élimination et non le transfert d'atome d'oxygène qui s'effectue très rapidement. Pour diminuer le temps d'élimination, un acide de Lewis tel que le chlorure de scandium (III) peut être utilisé. Ainsi, un échantillon de 5 g de résine à base de DGEBA durci par le 4,4'-diaminodiphénylsulfone, renforcé par des fibres de carbone, a pu être dégradé en 6 heures à 110 °C<sup>71</sup>.

On retrouve dans la littérature plusieurs méthodes utilisant du peroxyde d'hydrogène avec un solvant organique et / ou un acide. Li *et al.*<sup>70</sup> ont utilisé une solution de peroxyde d'hydrogène avec de l'acétone. Le mécanisme de dégradation, encore peu étudié, est très prometteur. Il permettrait de dégrader un composite polyépoxy / carbone avec un durcisseur aminé en 30 minutes à 60 °C sur un échantillon de 10×10×2,5 mm<sup>3</sup>. Cette réaction nécessite d'être encore approfondie car elle demande au préalable un pré-traitement de 30 minutes à 120 °C, dans de l'acide acétique glacial. D'autres solvants, comme le N,N-diméthylformamide<sup>64</sup> avec de l'acide acétique ont été utilisés sur un composite polyépoxy / fibres de carbone avec durcisseur amine aliphatique. Après 20 minutes à 120 °C dans un bain d'acide, l'échantillon de 10×10×2,5 mm<sup>3</sup> a été dégradé en 30 minutes à 90 °C, permettant de dissoudre complètement la matrice et d'obtenir des fibres dont la résistance à la traction est > 95 % aux fibres initiales.



Das et Varughese<sup>69</sup> ont mis au point une méthode innovante utilisant de l'acide nitrique avec du peroxyde d'hydrogène sous ultrasons. Les ultrasons ont permis d'accélérer le processus et de multiplier par 3 l'efficacité du recyclage. Une pièce en composite réticulée à partir du prépolymère DGEBA et d'un durcisseur aminé, renforcé de fibres de carbone et de taille 30×25×2 mm<sup>3</sup> a été dégradée à 95 % en 8 heures à une température de 65 °C. Deux ans plus tard, en 2018 Das *et al.*<sup>2</sup> ont utilisé un mélange d'acide acétique et de peroxyde d'hydrogène afin d'obtenir *in-situ* l'acide peracétique, un agent oxydant puissant<sup>92</sup> permettant la dépolymérisation des réseaux polyépoxy.

Le peroxyde d'hydrogène est un réactif très intéressant pour l'oxydation des matrices polyépoxy notamment grâce à son fort pouvoir oxydant et son faible impact sur l'environnement. Cependant, les réactions utilisées restent difficilement industrialisables, notamment à cause d'étapes de prétraitement utilisant des acides comme l'acide acétique glacial ou l'acide nitrique.

### 2.2.2. Clivage de liaison C-N

#### 2.2.2.1. Clivage par acide de Lewis

Pour les réseaux époxy-amine, une autre solution est d'effectuer un clivage sélectif des liaisons C-N ou C-O. Les solvants utilisés pour ce type de réaction doivent permettre de faire rapidement gonfler la matrice et doivent avoir une faible coordinance avec le catalyseur. L'acide acétique, utilisé par Wang *et al.*<sup>76,77</sup> est un solvant qui respecte toutes ces contraintes. Le mélange acide acétique avec un sel métallique (ici AlCl<sub>3</sub>) permet, sur un échantillon de taille 10×10×2 mm<sup>3</sup> renforcé de fibres de carbone, de dépolymériser en 6 heures à 180 °C, plus de 97 % d'un composite DGEBA durci par le 3,3'-diméthyl-4,4'-diaminodicyclohexylméthane. Les catalyseurs de type acides de Lewis sont efficaces car leur lacune électronique permet une coordinance avec le doublet non liant de l'atome d'azote.

## 2. Recyclage des composites fibres de carbone / matrice polyépoxy

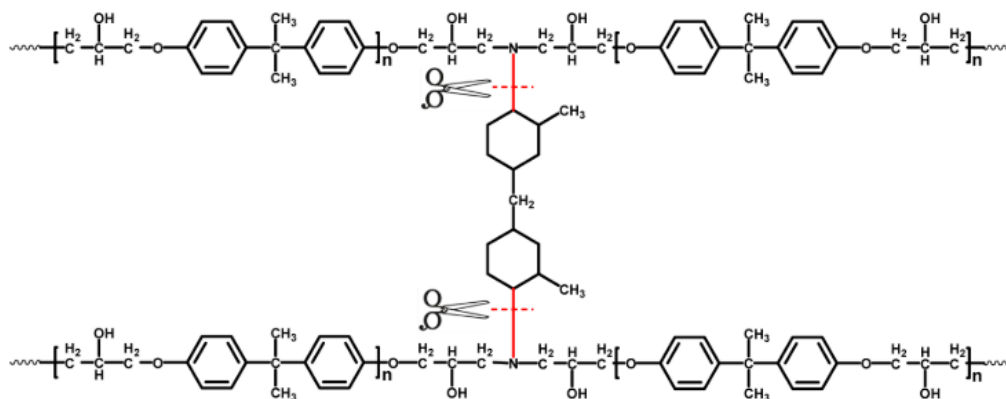


Figure 14. Schéma de la rupture de la liaison covalente C-N par action d'un réactif<sup>76</sup>

Un autre sel métallique, ayant une faible coordinance a été utilisé par Deng *et al.*<sup>78</sup> dans une solution aqueuse. Cette réaction a pour avantage d'utiliser un milieu réactionnel « propre » car les solvants ne sont pas toxiques. Cependant, les quantités de  $ZnCl_2$  nécessaires à un clivage efficace de la liaison C-N (97,3 % de la matrice dissoute) sont de 60 % en masse. De plus, le temps et la température de réaction sont élevés, 220 °C pendant 9 heures pour un échantillon de taille  $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$  d'une matrice de DGEBA réticulée par le 4,4-méthylènediméthylecyclohexylamine. Liu *et al.*<sup>32</sup> ont aussi utilisé un sel de chlorure de zinc avec de l'éthanol sur un composite polyépoxy renforcé de fibres de carbone réticulé par un durcisseur amine. L'utilisation de l'éthanol comme solvant réactif permet également une dépolymérisation efficace puisqu'un échantillon de dimension  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  a été dégradé à hauteur de 90 % en 5 heures à une température de 190 °C.

Les quantités du catalyseur nécessaires au clivage de la liaison C-N ou C-O dépendent donc de la capacité de ce dernier à réagir avec le solvant. Ainsi, une solution aqueuse de  $ZnCl_2$  à 10 % en masse ne peut pas dégrader la matrice car les ions  $Zn^{2+}$  réagissent avec les molécules d' $H_2O$  avant d'atteindre les sites réactifs<sup>78</sup>.

### 2.2.2.2. Clivage par acide nitrique

L'attaque des matrices par un acide fort comme l'acide nitrique a été investiguée par plusieurs groupes de recherche<sup>82-84,93</sup>. L'intérêt de la digestion acide est qu'elle peut être réalisée à faible température (80-90 °C) et s'effectue sans catalyseur. Ainsi, en 100 heures et à une température de 80 °C, Dang *et al.*<sup>82,83,86</sup> ont réussi à complètement digérer un échantillon de  $2 \times 25 \times 60 \text{ mm}^3$  (Figure 15)<sup>82</sup>. Sur des résines époxydes de type Bisphénol F durci par 1,8-p-menthanediamine renforcées de fibres de verre, la résine a pu être réutilisée pour en former

une nouvelle<sup>82</sup>. Cette dernière était composée d'un durcisseur d'anhydride phtalique, d'un prépolymère de type Bisphénol F et de 30 % en masse de résine recyclée.

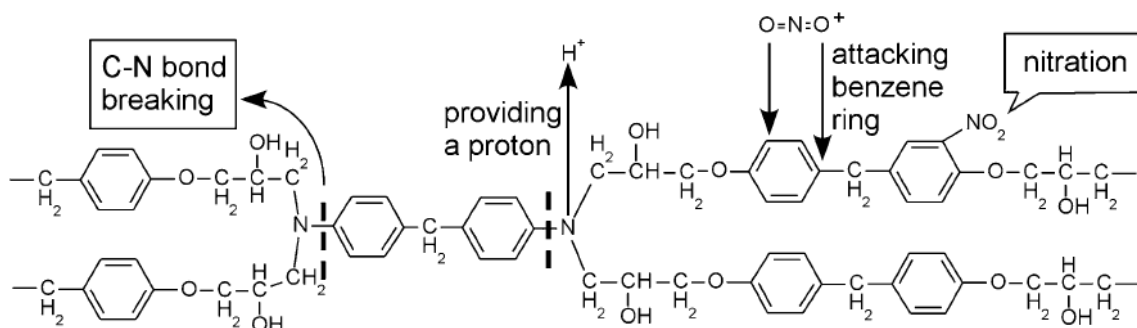


Figure 15. Schéma du mécanisme d'attaque sur un réseau époxy-amine<sup>82</sup>

Par la suite, Yuyan *et al.*<sup>84</sup> ont appliqué cette réaction pendant 12 heures à 90 °C sur une matrice polyépoxy constituée d'un prépolymère à base de bisphénol A réticulé par l'isophorone diamine, de taille 200×6×2 mm<sup>3</sup>. Les fibres de carbone ont pu être séparées de la matrice complètement décomposée.

La résistance à la traction des fibres de carbone a été diminuée de 1,1 %<sup>84</sup>. Les autres acides testés comme l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique n'ont pas permis de décomposer la matrice. L'acide nitrique semble être une alternative intéressante mais les temps de réaction longs ainsi que les concentrations élevées (4 à 8 mol.L<sup>-1</sup>) en font une réaction difficile à industrialiser.

### 2.2.2.3. Réactifs et catalyseurs alcalins

L'utilisation de métaux alcalins est très courante dans le recyclage chimique des matrices polyépoxy tant dans les réseaux époxy-anhydride que dans les réseaux époxy-amine. On les retrouve par exemple dans le recyclage des réseaux amines en tant que catalyseur de milieu aqueux supercritique<sup>59</sup>. Les synergies créées par l'ajout de phénol et d'hydroxyde de potassium (KOH) ont été mises en évidence par Liu *et al.*<sup>94</sup> Elles permettraient, grâce aux radicaux phénoxy, la scission des liaisons carbone-azote, carbone-carbone et carbone-oxygène à une température optimale de 315 °C<sup>94</sup>. Dans ces conditions, un pli de composite de taille 1,5×4 cm<sup>2</sup>, fabriqué à partir de résine DGEBA, d'un durcisseur 4,4-diaminodiphénylméthane et fibres de carbone a pu être recyclé en 30 minutes à une pression de 9 MPa.

## 2. Recyclage des composites fibres de carbone / matrice polyépoxy

L'utilisation de KOH comme espèce réactive sans catalyseur a été investiguée par Nie *et al.*<sup>81</sup>. Cette réaction a permis de décomposer une matrice polyépoxy DGEBA durcie par un agent aminé aromatique à des températures supérieures à 285 °C. Les auteurs en déduisent que la température, très élevée, joue un rôle important dans la décomposition de la matrice mais le mécanisme réactionnel n'est pas clairement identifié. La résistance à la traction des fibres récupérées n'a chuté que de 5 % comparé aux fibres initiales identiques lors de leur recyclage à une température de 330 °C.

En utilisant un mélange d'alcool benzylique et de phosphate de tripotassium, Ma *et al.*<sup>65</sup> ont dégradé un composite (DGEBA / 3,3'-diaminodiphénylsulfone) de taille 20×100×2 mm<sup>3</sup> en 8 heures à 200 °C. Les métaux alcalins ne s'utilisent pas seulement dans la décomposition de réseaux polyépoxy réticulés avec un durcisseur amine mais aussi dans les réseaux époxy-anhydride.

Hitachi Chemical (Figure 16)<sup>74</sup> a mis en évidence une réaction permettant de rompre les liaisons anhydrides par transestérification à l'aide d'un alcool à haut point d'ébullition comme l'alcool benzylique et d'un catalyseur alcalin comme le phosphate de tripotassium (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Le catalyseur permet d'obtenir un alcoolate qui peut alors se greffer sur la fonction ester du durcisseur anhydride et cliver le réseau.

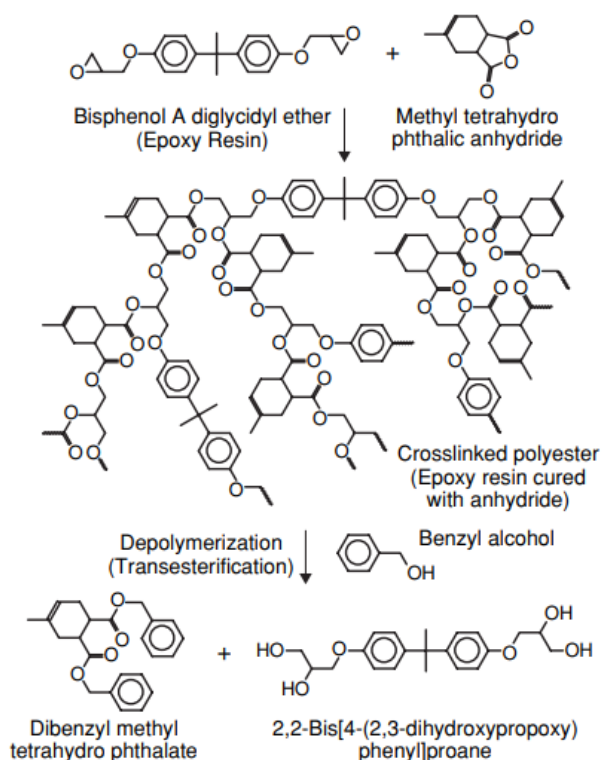


Figure 16. Mécanisme d'Hitachi Chemical<sup>74</sup>

Cette réaction permet de dégrader la matrice à des températures plus basses (200 °C) que les autres réactions utilisant des métaux alcalins mais il faut toutefois noter qu'il s'agit ici de réseaux réticulés anhydrides qui ne peuvent pas être directement comparés aux réseaux époxy-amine.

### 2.2.3. Réaction de transestérification

Les couples de solvants / catalyseurs utilisés pour cliver le réseau époxy-anhydride par transestérification sont nombreux. L'avantage des réactions de transestérification est qu'à l'instar des réactions avec un acide, le squelette carboné et les noyaux aromatiques sont conservés. Kuang *et al.*<sup>63</sup> ont recyclé un CFRP à l'aide d'un solvant organique la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), d'un catalyseur organique le 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ène et d'un alcool, l'éthylène glycol. Les produits de décomposition ont pu être réutilisés pour la fabrication d'un nouveau composite. Dans ces conditions, une pièce composite (DGEBA / 2,4,6-tris-diméthylaminométhylphénol renforcée de fibres de carbone) de dimension 55×75×3 mm<sup>3</sup> a pu être décomposée en 1,5 heures, à une température de 170 °C et à pression atmosphérique. La différence de résistance à la traction entre les fibres initiales et les fibres recyclées reste dans la zone d'incertitude.

Le problème des réactions issues de la transestérification est qu'elles ne peuvent dégrader efficacement que les matrices contenant des fonctions ester, donc principalement les réseaux réticulés avec des anhydrides d'acide. Or, la plupart des polyépoxy à hautes caractéristiques mécaniques comme ceux de l'aéronautique sont réticulés avec des durcisseurs amines.

Il est très difficile pour un procédé industriel de trier à l'avance les polyépoxy ayant un durcisseur anhydride ou amine. Les réactions permettant de dégrader tout type de réseau sont donc à privilégier.

### 2.2.4. Réaction de transétherification

Une des solutions proposées pour dégrader les matrices polyépoxy indépendamment du durcisseur est de cliver une des liaisons du prépolymère.

El Gersifi *et al.*<sup>73,95</sup> ont utilisé du diéthylèneglycol (DEG) avec le titane(IV) n-butoxide (TBT) comme catalyseur pour dégrader une matrice polyépoxy de DGEBA / amines. La réaction a permis la dégradation totale d'une pièce de 40×50×3 mm<sup>3</sup> en 8 heures à une température de 245 °C. La rupture des liaisons C-N apparaît peu probable alors que le clivage de la fonction éther portée par le glycidyl éther est fortement privilégié. La réaction de transétherification peut cependant entraîner la formation de groupements phénoliques (Voie 1, Figure 17).

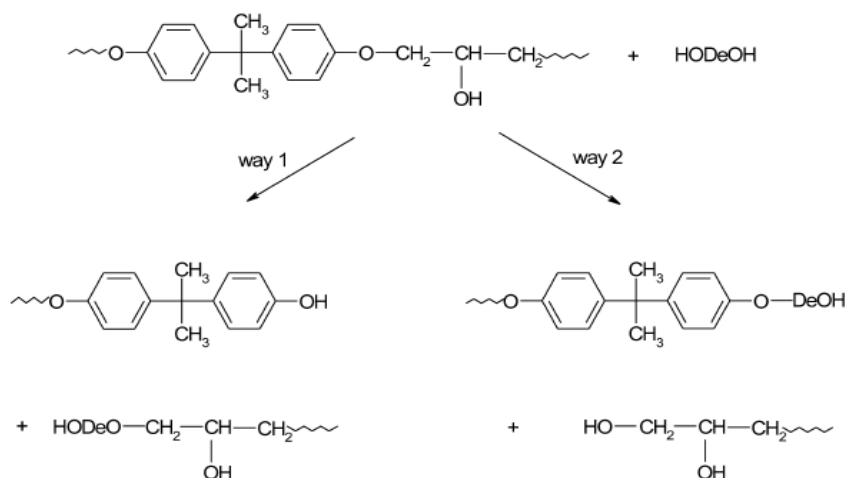


Figure 17. Mécanisme de clivage de la fonction éther ( $De = -CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ )<sup>72</sup>

El Gersifi *et al.*<sup>73</sup> ont aussi appliqué l'association diéthylèneglycol (DEG) et titane (IV) n-butoxide (TBT) sur un réseau DGEBA / anhydride d'acide. Dans ces conditions, un échantillon de même volume que pour l'expérience précédente et dans les mêmes conditions opératoires, a été dégradé en 1,5 heures. Dans ce cas, la réaction de transestérification est favorisée. Ce milieu réactionnel est donc particulièrement intéressant car il permet de traiter la majorité des matrices présentes sur le marché.

L'utilisation de monoéthanolamine à 245 °C a aussi permis, de dégrader la matrice DGEBA / hexahydrophthalique en 3 heures sans catalyseur. Le réactif joue aussi le rôle de catalyseur grâce à la fonction amine primaire qui peut initier la réaction. C'est donc elle qui attaque la fonction ester et non l'alcool.

Dans la littérature, de nouvelles réactions en présence de monoalcool et de catalyseurs comme l'acide paratoluène sulfonique ou un sel de  $Fe^{3+}$  ont été reportées<sup>72</sup>.

Yang *et al.*<sup>96</sup> ont utilisé un polymère, le poly(éthylène glycol) avec de l'hydroxyde de sodium comme catalyseur. Cette réaction, qui entraîne une hydrolyse d'ester (majeure) et une transestérification (mineure), semble efficace. Elle permet de dégrader complètement un échantillon de taille  $20 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$  en 50 minutes à 180 °C.

### 2.2.5. Hydrogénolyse

Braun *et al.*<sup>87</sup> ont mis au point un procédé se basant sur une réaction d'hydrogénolyse en utilisant deux donneurs d'hydrogène, la tétraline (1,2,3,4-tétrahydronaphthaline) et le 9,10-dihydroanthracène. Cette réaction se base sur une déshydratation par chauffage, puis une rupture homolytique de la fonction éther ou de l'oxygène porté par le groupe carboxylique du durcisseur anhydride (Figure 18).

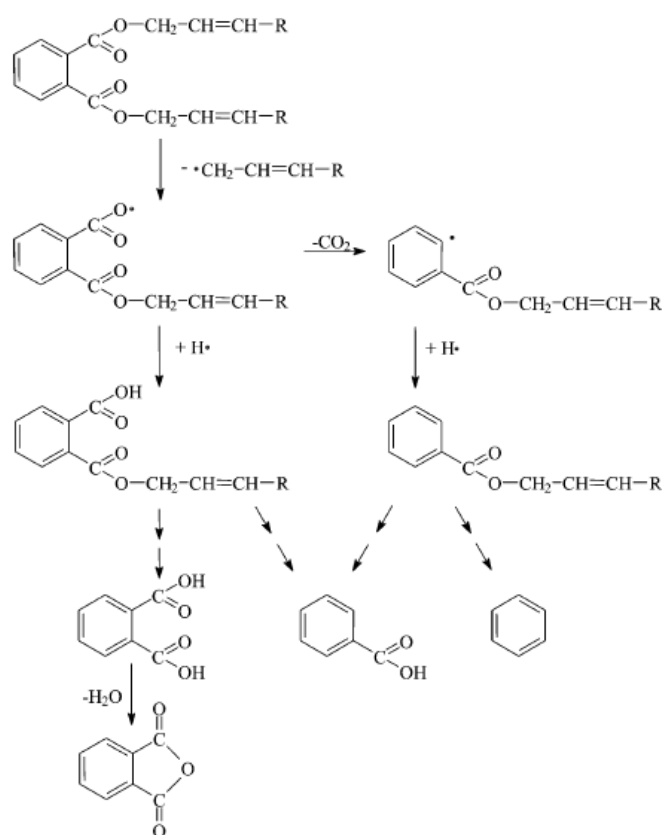


Figure 18. Mécanisme de dégradation probable d'un réseau époxy-anhydride par transéthérification<sup>87</sup>

Dans ces conditions, à 340 °C pendant 5 heures, 83,5 % en masse d'une matrice polyépoxy de 5 g a pu être dégradée. Une amélioration des réactifs utilisant 50 % de tétraline et 50 % d'éthanolamine a permis, grâce au groupe aminé, d'améliorer la réaction. Ainsi, le même échantillon de matrice a pu être dégradé à hauteur de 99 % en masse en 24 heures à 280 °C.

### 2.3. Impact environnemental

Les procédés de recyclage peuvent être classés selon différents critères : les caractéristiques mécaniques des fibres récupérées, la possibilité de recycler la résine dégradée, la capacité à être industrialisé, le coût du procédé ou encore l'impact environnemental. Ce dernier critère est de plus en plus important dans la prise de décision du développement industriel d'un procédé.

Une des principales méthodologies pour l'évaluation des impacts environnementaux d'un système est l'analyse de cycle de vie (ACV). A partir des normes ISO 14040:2006 et ISO 14044:2006, ce paramètre permet grâce à l'évaluation des flux élémentaires entrants et sortants du système de mesurer sur chaque étape du cycle de vie, l'impact environnemental de différents facteurs comme le potentiel de réchauffement global (PRG) ou la toxicité humaine. Meng *et al.*<sup>57</sup> ont évalué l'impact environnemental des différents procédés de recyclage des composites renforcés en fibres de carbone depuis la collecte des déchets. La Figure 19 représente le PRG pour des techniques de fin de vie conventionnelles (enfouissement, incinération) et les technologies de recyclage présentées ci-dessus (mécanique, thermique et chimique). La partie bleue de l'histogramme représente l'impact environnemental du procédé et la partie verte intitulée « vCF » représente le bénéfice environnemental dû à la réduction de l'utilisation de matières premières grâce à l'introduction de fibres de carbone recyclées. On remarque que globalement, l'impact environnemental des procédés de recyclage est très supérieur à celui des méthodes de gestion des déchets conventionnelles. La comparaison entre les différents procédés de recyclage est possible mais elle dépend fortement des hypothèses opérationnelles (température, pression, consommables...) et des caractéristiques mécaniques des fibres récupérées.



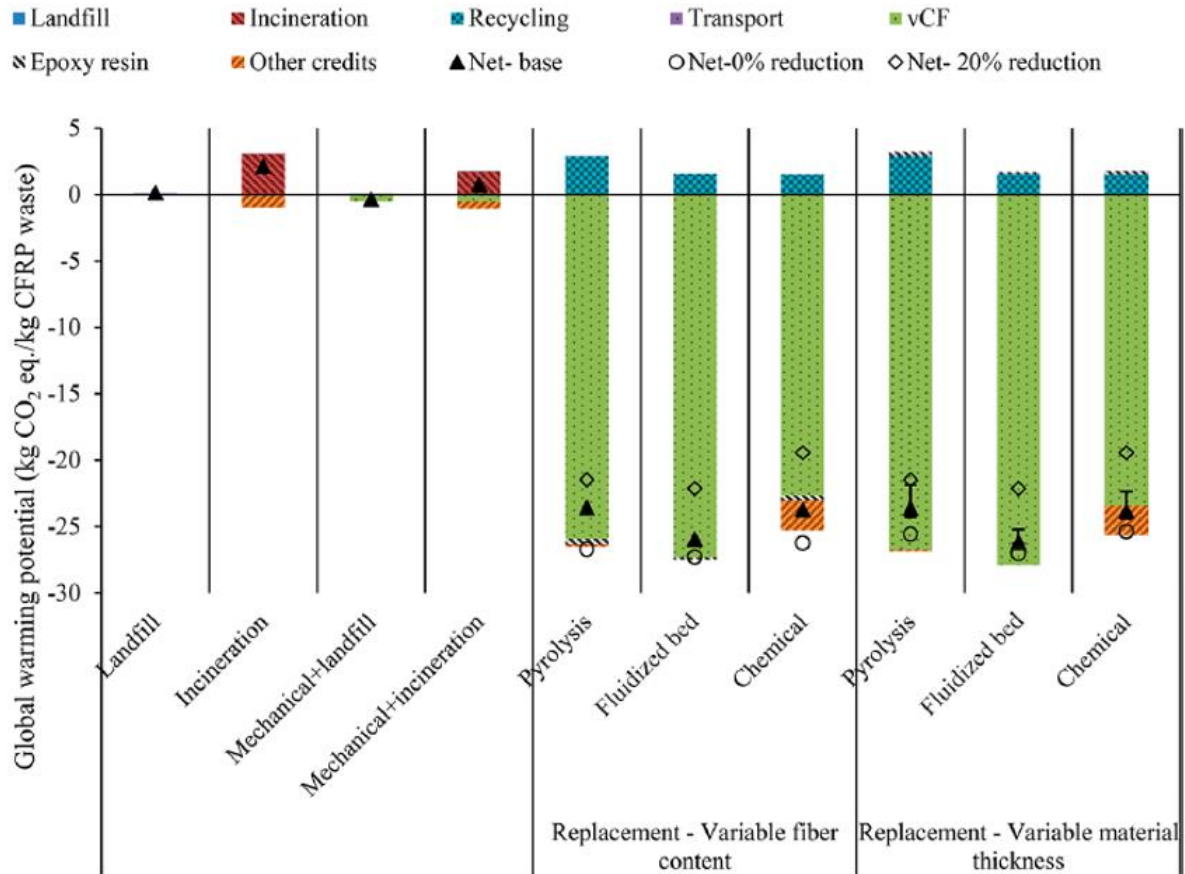


Figure 19. Potentiel de réchauffement global pour différents procédés de recyclage des composites renforcés en fibres de carbone<sup>57</sup>

### 3. Positionnement du sujet

Il existe aujourd'hui une grande variété de procédés de recyclage des matériaux composites renforcés de fibres de carbone. Certains sont des solutions techniques déjà déployées à l'échelle industrielle comme le recyclage mécanique et thermique alors que des procédés comme le lit fluidisé sont en cours de développement. Le recyclage chimique (supercritique et par réactivité chimique) commence à être industrialisé mais les quantités traitées sont bien inférieures à celles du recyclage mécanique<sup>57</sup>. Une des principales raisons à ce retard réside dans les verrous technologiques inhérents au recyclage chimique :

- **Les solvants utilisés** peuvent être toxiques pour l'Homme et l'environnement et peuvent faire l'objet de restrictions dans certaines réglementations comme la réglementation Européennes (REACH).

- **Les temps de réaction** sont parfois plus longs que pour les procédés mécaniques et thermiques.
- **Les additifs et éléments de formulation** (plastifiants, thermoplastiques, peintures...) présents dans les composites industriels peuvent modifier les réactions chimiques fonctionnant sur des composites modèles.
- **Les conditions opératoires** (pression élevée, température au-dessus de la température de transition vitreuse des matrices polyépoxy) sont souvent contraignantes pour une application industrielle.
- **L'impact environnemental et les rejets** sont donc élevés car la production et l'utilisation des solvants, réactifs et catalyseurs peuvent être nocives pour l'environnement. De plus, le milieu réactif doit être traité en fin de réaction pour éviter les rejets polluants.

Malgré ces verrous technologiques, le recyclage chimique reste une voie privilégiée car il préserve la morphologie et les propriétés des fibres de carbone avec un faible coût de mise en œuvre et une gestion efficace des effluents (produits de dégradation et produits chimiques utilisés).

L'objectif de ces travaux de thèse est le développement d'un procédé de recyclage de fibres de carbone continues par la formulation d'un système réactif utilisant des solvants, réactifs et catalyseurs « verts ». La production et l'utilisation de ce système devront avoir un faible impact environnemental ainsi qu'un bas niveau de toxicité. L'objectif a également été de développer un procédé à pression atmosphérique à une température inférieure à 100 °C afin de diminuer la consommation énergétique et faciliter la mise en place d'un procédé industriel.

Pour assurer sa viabilité économique, ce procédé devra préserver au maximum, l'intégrité des fibres de carbone ainsi que leurs caractéristiques mécaniques. Pour éviter le rejet de substances toxiques ou impactantes dans l'environnement, le milieu réactionnel devra être traité et, dans la mesure du possible, recyclé pour réutilisation. Le devenir de la matrice polyépoxy dégradée, sera également pris en considération.



---

# Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

---

## 1. Matériaux

### 1.1. Matrices polyépoxy modèles : formulation et réticulation

Le Tableau 6 résume les prépolymères et durcisseurs utilisés lors de la formulation en laboratoire de matrices polyépoxy modèles.

*Tableau 6. Matériaux utilisés durant l'étude*

<i>Nom du produit</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Nature</i>	<i>N°.-CAS</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>Anhydride hexahydrophthalique</i>	HHPA	Durcisseur	85-42-7	Aldrich
<i>Anhydride maléique</i>	MA	Durcisseur	108-31-6	Aldrich
<i>Dicyandiamide</i>	DICY	Durcisseur	461-58-5	Aldrich
<i>Diglycidyl éther de bisphénol A</i>	DGEBA	Prépolymère	1675-54-3	Aldrich
<i>Tétraglycidyl diaminodiphénylméthane</i>	TGDDM	Prépolymère	28768-32-3	Aldrich

Quatre réseaux polyépoxy modèles ont été formulés afin d'analyser les mécanismes réactionnels qui se produisent lors de l'oxydation des matrices. Le Tableau 7 présente les compositions de ces réseaux. Les deux premiers sont réticulés à partir de durcisseur amine (le dicyandiamide) et les réseaux N°3 et N°4 sont réticulés à l'aide de durcisseurs d'anhydrides d'acide.

## Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

Tableau 7. Composition des matrices polyépoxy modèles

N.	Prépolymère	Durcisseur/accélérateur	Proportion massique
1	Tétraglycidyl diaminodiphénylméthane	Dicyandiamide	100/19,9
2	Diglycidyl éther de bisphénol A	Dicyandiamide	88/12
3	Tétraglycidyl diaminodiphénylméthane	Anhydride hexahydrophthalique / Anhydride maléique	100/48/32
4	Diglycidyl éther de bisphénol A	Anhydride hexahydrophthalique / 2-méthylimidazole	100/85/1

Le prépolymère et le durcisseur sont d'abord mélangés à température ambiante (matrices N°1, N°2 et N°4) ou à 65 °C (matrice N°3) pendant 5 à 10 minutes. Le mélange homogène est ensuite placé dans une étuve à vide (0,2 bar) pendant 30 minutes à 80 °C pour le réseau N°1, 50 °C pour le réseau N°2, 65 °C pour le réseau N°3 et 15 minutes à 50 °C pour le réseau N°4.

Tableau 8. Cycle de mise en œuvre des matrices polyépoxy modèles

N.	Réseau	Cycle de réticulation
1	TGDDM/DICY	25°C → 100°C (1h) → 130°C (1h) → 160°C (1h) → 190°C(4h)
2	DGEBA/DICY	25°C → 100°C (1h) → 130°C (1h) → 160°C (1h) → 190°C(4h)
3	TGDDM/HHPA/MA	25°C → 100°C (1h) → 120°C (1h)
4	DGEBA/HHA/2-MI	25°C → 100°C (1h) → 140°C (1h) → 170°C (1h)

Le Tableau 8 présente les cycles de mise en œuvre des quatre matrices formulées. Un suivi de la fonction époxyde par analyse infrarouge a permis de s'assurer de la réticulation complète des réseaux.

### 1.2. Composite industriel pétrosourcé (CFRP)

Le composite industriel, désigné par CFRP, a été utilisé pour le développement du procédé de recyclage. Les fibres issues du procédé de recyclage optimisé sont utilisées comme fibres recyclées pour la mise en œuvre de nouveaux composites.

Le CFRP est initialement sous la forme d'un préimprégné d'une épaisseur de 0,125 mm (Figure 20). Il est composé à 66 % en masse d'une nappe unidirectionnelle de fibres de carbone et 34 % de matrice polyépoxy.



*Figure 20. Préimprégné CFRP*

Le préimprégné est mis en œuvre lors d'un cycle de réticulation d'1 heure à 175 °C et de 4 heures à 190 °C avec une rampe en température de 5 °C/min. Dans ces conditions, la température de transition vitreuse du CFRP atteint 180 °C (donnée fabriquant).

### 1.2.1. Fibres de carbone

La nappe de carbone du CFRP est constituée de mèches de carbone haute résistance de 6000 filaments unitaires de 7 µm de diamètre. Les fibres sont traitées avec un ensimage époxyde à 1 % massique. Le Tableau 9 résume les propriétés de la fibre de carbone données par le fabriquant.

Tableau 9. Propriété de la fibre de carbone issue du CFRP

Propriété	Valeur
Module d'Young (GPa)	230
Résistance mécanique à la traction (MPa)	3530
Allongement à rupture (%)	1,5
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,76
Masse linéique (g/1000m)	396

### 1.2.2. Matrices polyépoxy

La matrice polyépoxy utilisée dans le CFRP est un mélange de deux prépolymères : le tétraglycidyl diaminodiphénylméthane (TGDDM) et le triglycidyl aminophénol (TGPA), de deux durcisseurs : le dicyandiamide (DICY) et le 4,4'-diaminodiphénylsulfone (DDS). Le polyéthersulfone (PES) est également présent dans la formulation.

### 1.3. Composite à fibres de carbone recyclées / matrice polyépoxy biosourcée : Mise en œuvre

Les composites développés en laboratoire sont mis en œuvre en utilisant des fibres de carbone recyclées provenant du composite CFRP. Les renforts sont ensuite imprégnés de la matrice polyépoxy biosourcée FormuLITE de Cardolite.

#### 1.3.1. Recyclage des fibres de carbone issues du CFRP

Des échantillons monoplis (0,125 mm) de 60 mm de longueur et 5 mm de largeur sont découpés dans le préimprégné et mis en œuvre selon le cycle de réticulation défini au paragraphe 1.2.

Pour maintenir l'alignement des fibres, l'échantillon est placé entre deux cadres en polypropylène possédant une fenêtre de 40 mm (Figure 21). Un ruban adhésif TM VHB TM F9473PC de la société 3M est déposé aux deux extrémités. Inerte vis à vis du milieu oxydant, il permet de maintenir une cohésion entre les différents éléments ; de plus, il protège les extrémités de l'échantillon de la solution de recyclage.

Dans un réacteur fermé, 20 mL de carbonate de propylène, 10 mL de peroxyde d'hydrogène et 0,8g d'acide citrique sont mélangés. Lorsque le mélange est homogène, l'échantillon est introduit dans le réacteur. La solution est chauffée à 60 °C pendant 24 heures pour les fibres complètement recyclées et 15 heures pour les fibres partiellement recyclées (permettant de conserver  $2,3 \pm 1,8$  % de matrice à la surface des fibres).

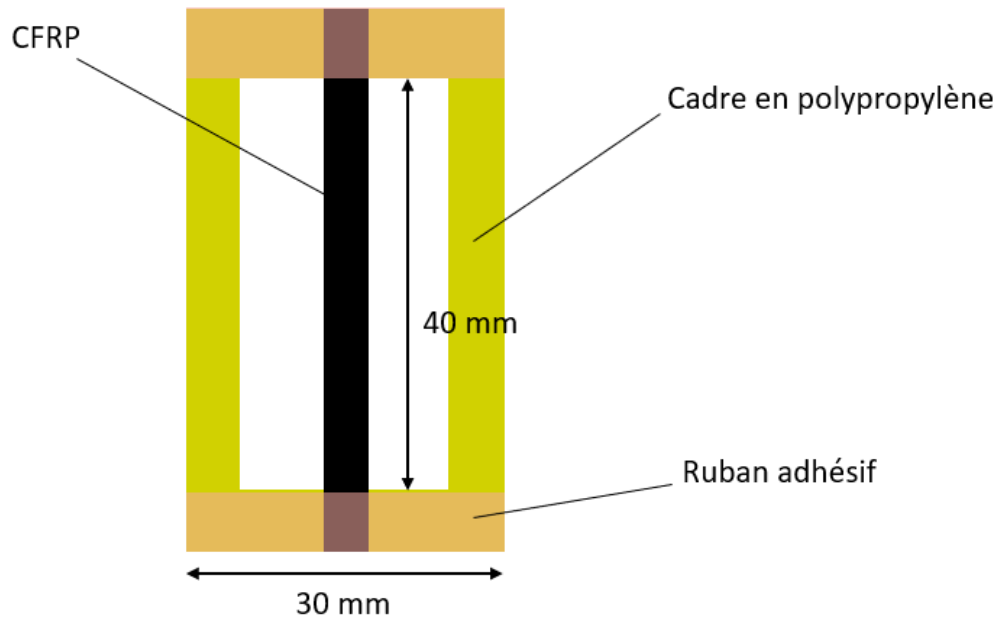


Figure 21. Schéma du montage conservant l'alignement des fibres

Les fibres sont lavées à l'eau et à l'éthanol, puis séchées dans une étuve à 40 °C pendant 12 heures.

### 1.3.2. Polyépoxy biosourcée

La matrice choisie pour la mise en œuvre des composites renforcés de fibres recyclées est une formulation de prépolymères époxydes biosourcée à 34 % massique. Ces derniers sont en partie issus du cardanol, une ressource renouvelable extraite du baume de cajou (entourant la noix de cajou).



Tableau 10. Composition de la matrice polyépoxy biosourcée FormuLITE

Type	Nom	n. CAS
Résine	Diglycidyl éther de bisphénol A	250-68-38-6
Résine	Cashew, nutshell liq., polymer with epichlorohydrin	68413-24-1
Durcisseur	Isophorone diamine	2855-13-2
Durcisseur	m-phénylènebis(méthylamine)	1477-55-0
Durcisseur	3,6,9-triazaundecaméthylènediamine	112-57-2

### 1.3.3. Mise en œuvre

La résine (FormuLITE 2501A) et le durcisseur (FormuLITE 2401B) sont mélangés suivant le ratio massique 100/31 jusqu'à l'obtention d'un produit homogène. Pour éviter l'apparition de bulles lors du cycle de polymérisation, le mélange est placé dans une étuve à vide (2 mbar) durant 15 minutes. Les fibres recyclées sont ensuite imprégnées de la résine dans l'empreinte du moule. Le moule est fermé et placé dans une étuve en suivant le cycle de réticulation : 2 heures à 100 °C suivi d'1 heure à 130 °C avec une rampe en température de 5 °C/min.

### 1.4. Protocole de formulation des systèmes réactifs

Les formulations réactives sont développées et testées sur des échantillons CFRP de 40 mg. Les composés (solvants, réactifs et catalyseurs) sont introduits dans un ballon de 50 mL et agités manuellement jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Le composite est introduit dans le ballon qui est placé dans un montage à reflux sans agitation, à des températures comprises entre 25 °C et 90 °C. A la fin de la réaction, les fibres sont extraites du ballon et lavées à deux reprises à l'eau distillée et à l'éthanol. L'échantillon est alors placé dans une étuve pendant 12 heures à 40 °C.

Le Tableau 11 résume les produits chimiques (solvants, réactifs, catalyseurs) utilisés lors de la formulation des systèmes réactifs capables de recycler les composites CFRP.

Tableau 11. Produits chimiques utilisés

<i>Nom du produit</i>	<i>N°. -CAS</i>	<i>Concentration</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>Acide citrique</i>	77-92-9	98 %	Aldrich
<i>Acide sulfurique</i>	7664-93-9	95 %	Aldrich
<i>Acide tartrique</i>	147-71-7	99 %	Alfa Aesar
<i>Carbonate de propylène</i>	108-32-7	99 %	Alfa Aesar
<i>Diméthylsulfoxyde</i>	67-68-5	≥ 99 %	Alfa Aesar
<i>Ethanol</i>	64-17-5	96 %	VWR Chemicals
<i>Hydroxyde de sodium</i>	1310-73-2	98 %	Aldrich
<i>Peroxyde d'hydrogène</i>	7722-84-1	30 %	Aldrich
<i>Tungstate de sodium dihydraté</i>	10213-10-2	≥ 99 %	Alfa Aesar

## 2. Méthodes

### 2.1. Analyse thermogravimétrique

#### 2.1.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps (analyse isotherme). La variation de masse est mesurée à l'aide d'une balance à fléau dans un four en atmosphère inerte (azote) ou oxydante (air synthétique).

#### 2.1.2. Dispositif expérimental

L'appareil utilisé pour réaliser les mesures est un ATG Q50 de TA Instruments® qui a une résolution de 0,1 µg. Les échantillons dont la masse varie entre 5 et 15 mg, sont placés dans une coupelle en alumine. Toutes les analyses sont effectuées sous air reconstitué, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, de la température ambiante jusqu'à 1000 °C.

L'ATG est utilisée pour déterminer la masse de matrice polyépoxy restante en surface des fibres de carbone recyclées. Le taux de renfort du CFRP est de 66 % (documentation

technique). Le thermogramme obtenu pour le composite industriel utilisé dans ces travaux (CFRP) et la fibre seule, utilisée comme renfort dans ce même composite sont présentés Figure 22. La dégradation de la fibre de carbone seule commence à 580 °C. Pour le composite, la dérivée de la masse permet d'identifier 3 mécanismes distincts lors de la perte de masse. La première, de 270 à 450 °C et le second de 450 à 643 °C sont attribués à la dégradation de la matrice polyépoxy. Le troisième correspond à la dégradation de la fibre.

La perte de masse mesurée lors des deux premiers événements est de  $36 \pm 1 \%$  ce qui est proche de la valeur fabricant (34 % de matrice). Ce résultat permet de valider l'utilisation de l'ATG pour déterminer le taux de renfort et la proportion massique de matrice dans le composite.

Cette technique a été utilisée pour comparer l'efficacité des différents systèmes de recyclage étudiés dans le Chapitre 3 en utilisant le taux de dégradation de la matrice (TDM) :

$$TDM = \left(1 - \frac{W_L}{34}\right) \times 100$$

Avec  $W_L$  la perte de masse (%) entre 25°C et le début de la dégradation thermique de la fibre de carbone.

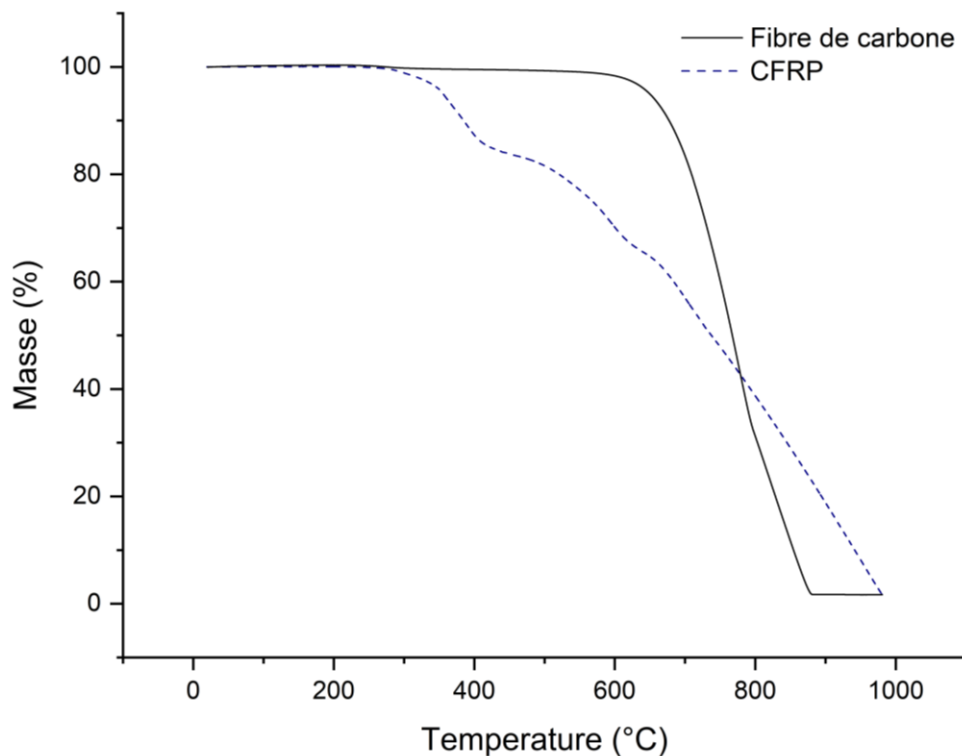


Figure 22. Thermogramme ATG du composite CFRP et de la fibre de carbone utilisée comme renfort dans ce CFRP

## 2.2. Turbidimétrie

La turbidimétrie est utilisée pour analyser la cinétique de dégradation des composites à matrice polyépoxy. En se dégradant, le réseau forme des particules qui sont libérées dans le milieu réactionnel et peuvent être suivies par cette technique analytique.

### 2.2.1. Principe

La turbidimétrie est une technique qui permet de mesurer le degré de turbidité d'une suspension. Elle peut se faire par mesure de la diminution de l'intensité d'un rayon lumineux traversant la solution par absorbance ou par diffusion de la lumière.

La diffusion statique de la lumière permet notamment de caractériser des dispersions liquides concentrées sans dilution. Le degré de turbidité, la taille des particules et les mécanismes de déstabilisation (crémage, sédimentation, floculation...) peuvent être analysés.

### 2.2.2. Dispositif expérimental

L'appareil utilisé est un Turbiscan<sup>®</sup> Lab de Formulacion Scientific Instruments. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 23<sup>97</sup>. Une source lumineuse est dirigée vers la cellule contenant la suspension liquide à analyser. La diode utilisée émet dans le proche infrarouge (880 nm). Deux détecteurs, un à 0 ° (pour les photons transmis) et un à 135 ° (pour les photons rétrodiffusés) mesurent l'intensité lumineuse. Dans le cas des suspensions liquides faiblement concentrées, c'est la transmission qui est mesurée. Pour les solutions fortement concentrées en particules, les photons rétrodiffusés sont analysés. Les intensités sont directement reliées à la concentration et à la taille des particules<sup>97</sup>.

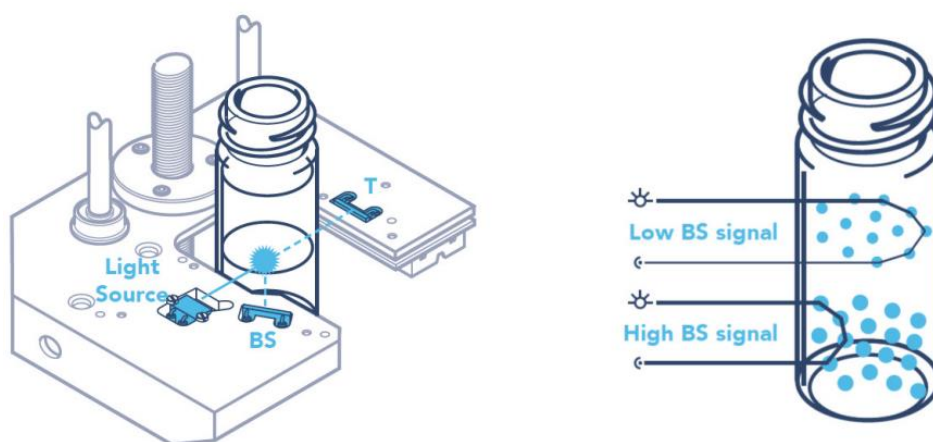


Figure 23. Principe de mesure du Turbiscan Lab<sup>97</sup>

L'intensité est mesurée en fonction du temps sur toute la hauteur de l'échantillon avec un pas de 40  $\mu\text{m}$ . La cellule thermostatée fonctionne de la température ambiante jusqu'à 60 °C. Les cellules sont remplies avec 15 mL de solution et 40 mg de composite; un nouveau scan est effectué toutes les 5 minutes, pour des durées variant de 12 à 48 heures.

Pour les essais réalisés à des températures supérieures à 60 °C et jusqu'à 80 °C, un appareil Turbiscan TOWER de la société Formulacion Scientific Instruments est utilisé. Le principe de mesure est identique au Turbiscan Lab.

### 2.2.3. Traitement des données

La concentration des solutions étant faible, pour chaque scan, la transmission est mesurée puis moyennée sur la hauteur de l'échantillon comprise entre 10 et 20 mm. Dans cet intervalle de hauteur, aucune perturbation due au composite en cours de recyclage ou à l'évaporation à l'interface air/liquide n'est détectée. Une courbe modèle obtenue est représentée sur la Figure 24.

Le temps de fin de réaction (TFR) est défini par l'abscisse du point de croisement des deux droites ( $R_1$  et  $R_2$ ) correspondant aux régressions linéaires.

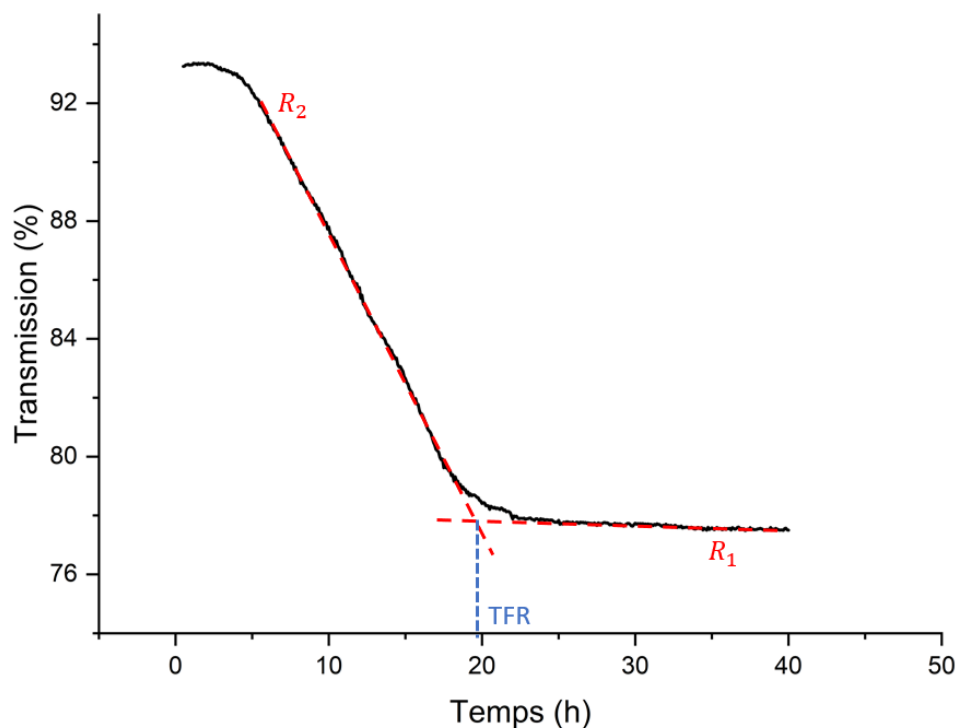


Figure 24. Courbe modèle obtenue lors du recyclage d'un échantillon CFRP dans la solution (CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Acide citrique) – TFR : Temps de fin de réaction – R1 et R2 : régression linéaire

### 2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet une analyse à l'échelle micronique voire nanométrique de la structure et de la morphologie de surface d'échantillons solides. Elle utilise principalement la détection d'électrons secondaires, générés par un faisceau d'électrons qui éclaire la surface de l'échantillon.

La surface des fibres de carbone recyclées et des composites mis en œuvre a été analysée par (MEB) au centre de Microcaractérisation Raimond Castaing. Pour l'observation de l'interface fibres / matrice des composites, les échantillons sont préalablement immergés dans l'azote liquide et cryofracturés.

L'appareil JEOL JSM - 6700F a été utilisé, avec une tension d'accélération de 5 kV. La spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS) a été réalisée sur l'appareil JEOL JSM – 7800 F prime avec une tension d'accélération de 5 kV.

### 2.4. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

#### 2.4.1. Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique qui utilise la région infrarouge du spectre électromagnétique. C'est une méthode qui permet l'identification de fonctions chimiques spécifiques et de composés moléculaires par l'interaction de l'onde avec la matière. Les liaisons chimiques absorbent des niveaux d'énergie discrets et les atténuent selon des degrés de liberté (élongation, cisaillement, torsion...). Cette différence d'énergie est analysée et permet, grâce à des tables largement présentes dans la littérature, d'identifier les fonctions chimiques caractéristiques. L'environnement chimique peut modifier la longueur d'onde absorbée ce qui permet d'avoir une empreinte unique des composés.

Il existe deux protocoles d'analyse : la transmission et la réflexion. La transmission a l'avantage d'avoir une meilleure résolution et de traverser l'ensemble de l'échantillon. Cette technique est bien adaptée pour les films ou les échantillons de très fine épaisseur.

L'analyse en réflexion ATR est utilisée pour la caractérisation de surface : le rayonnement, qui est soumis à de multiples réflexions à une profondeur de pénétration faible (quelques  $\mu\text{m}$ ).

### 2.4.2. Dispositif expérimental

Les spectres ont été obtenus à l'aide du spectromètre Nicolet 6700 de Thermo Fisher Scientific. Il dispose d'un module ATR à cristal diamant et d'un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutéré). Chaque spectre enregistré est la moyenne de 16 scans réalisés sur une fenêtre spectrale allant de 650 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

La technique ATR peut introduire un décalage absolu dans la fréquence, ce qui induit un décalage du maximum du pic de plusieurs nombre d'ondes.

De plus, la plupart des bibliothèques spectrales contiennent des spectres en transmission ; c'est pourquoi, une correction est appliquée sur les spectres en réflexion.

## 2.5. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

### 2.5.1. Principe

La spectrométrie photoélectronique est une technique d'analyse de surface (jusqu'à 10 nm) qui permet de déterminer la structure électronique et chimique du matériau. Elle consiste en l'analyse des photoélectrons émis à la suite de l'interaction d'un rayonnement X avec la matière. L'énergie cinétique des électrons de cœur émis est mesurée, ce qui permet grâce à la loi de conservation de l'énergie, d'en déduire l'énergie de liaison.

Généralement, l'analyse est réalisée sur les électrons de cœur (pics de cœur) qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique de la surface ou encore le degré d'oxydation.

L'analyse XPS est utilisée pour déterminer l'environnement chimique en surface des fibres de carbone. Elle permet notamment d'analyser l'influence du recyclage sur la fibre pour comprendre si le milieu réactionnel formulé modifie le degré d'oxydation.

### 2.5.2. Dispositif expérimental

Pour les analyses, un spectromètre ThermoFisher Scientific k-Alpha a été utilisé avec une source monochromatique Al-K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) et une taille de sonde de 400  $\mu\text{m}$ . Les fibres ont été positionnées sur des feuilles d'indium et maintenues par du ruban adhésif en aluminium. Les spectres complets (0-1150 eV) ont été obtenus avec une énergie de passage constante de 200 eV, tandis que les spectres à haute résolution ont été enregistrés avec une énergie de passage constante de 40 eV. Les spectres à haute résolution (c'est-à-dire C1s, O1s, ...) ont été quantifiés à l'aide du logiciel Advantage, fourni par ThermoFisher Scientific. Une

attention particulière a été accordée aux spectres C1s afin d'obtenir les proportions de chaque environnement de carbone après l'ajustement.

### 2.6. Essais mécaniques

#### 2.6.1. Mode élongation :Traction

##### 2.6.1.1. Principe

Les essais de traction permettent de mesurer le module d'élasticité, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture. Les essais peuvent être réalisés à contrainte ou déformation imposée. Dans le cas d'une déformation imposée, une vitesse constante de déplacement de la travée est appliquée sur l'échantillon et la force nécessaire est enregistrée. On obtient ainsi la courbe contrainte / déformation où la contrainte est définie par :

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

Avec F la force exercée et S la surface de l'échantillon. La déformation  $\varepsilon$  est définie par :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Avec  $l_0$  la longueur initiale de l'éprouvette et  $\Delta l$  son allongement.

##### 2.6.1.2. Dispositif expérimental

Les essais de traction sur les fibres de carbone unitaires peuvent entraîner une variabilité importante dans les valeurs mesurées. Les essais de tractions ont donc été réalisés sur des mèches contenant au moins 3000 filaments unitaires. Pour assurer un alignement des fibres et une sollicitation de l'ensemble des filaments, les échantillons ont été positionnés entre deux cadres en carton et maintenus par un point de colle. Dans le cas d'essais effectués avec des fibres recyclées, l'alignement des fibres est maintenu par un adhésif inerte en milieu réactionnel.

La surface de l'échantillon est définie comme la somme des surfaces élémentaires des filaments, c'est-à-dire :

$$S = n_f * 3,85. 10^{-5}$$

Avec S la surface en mm<sup>2</sup> et  $n_f$  le nombre de filament unitaire de l'échantillon.



L'appareil de traction utilisé est le MTS Criterion model 43 de MTS<sup>®</sup> System avec une cellule de charge de 2,5 kN. Les essais sont réalisés à déformation imposée avec une vitesse de 0,1 mm/min et une fréquence d'acquisition de 10 Hz. La distance moyenne entre attaches est de 20 mm.

### 2.6.2. Mode cisaillement : Analyse Mécanique Dynamique

#### 2.6.2.1. Principe

L'analyse mécanique dynamique (AMD) permet de mesurer les caractéristiques viscoélastiques d'un polymère en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation. Les essais peuvent être réalisés à déformation ou contrainte imposée.

Avec le dispositif expérimental utilisé, les essais sont réalisés à déformation imposée. La déformation sinusoïdale est définie en grandeur complexe par la formule:

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t}$$

Avec  $\omega$  la pulsation et  $\gamma_0$  l'amplitude du cycle de déformation.

La contrainte induite par cette déformation s'écrit alors  $\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)}$  avec  $\delta$  le déphasage entre déformation et contrainte.

Le module de cisaillement complexe s'écrit :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 \cdot e^{i\omega t}} = G_0 \cdot e^{i\delta} = G_0 \cos\delta + i G_0 \sin\delta = G' + i G''$$

$G'$  est le module conservatif, il est associé à la composante élastique du matériau.  $G''$  est le module dissipatif, associé à la composante visqueuse du matériau.

- Dans le cas d'un solide purement élastique,  $\delta = 0$  donc  $G^* = G'$
- Dans le cas d'un liquide visqueux,  $\delta = \pi/2$  donc  $G^* = i G''$

#### 2.6.2.2. Dispositif expérimental

Les essais de cisaillement dynamique sont réalisés sur un rhéomètre Ares-G1 de TA-Instruments à déformation imposée en torsion rectangulaire. Pour les essais réalisés sur les matrices biosourcées, les éprouvettes ont une longueur moyenne de 40 mm, une largeur de

10 mm et une épaisseur de 2 mm. Dans le cas des essais effectués sur les composites, compte tenu du taux de renfort qui augmente la rigidité, l'épaisseur est comprise en 0,3 et 0,5 mm.

Les mesures sont réalisées sur la gamme de stabilité thermique de la matrice [-150 ; + 130 °C] avec une rampe en température de 3 °C/min et une déformation imposée de 0,1 % ainsi qu'une pulsation angulaire de 1 rad/s. La déformation imposée est choisie pour rester dans le domaine linéaire. Une force axiale de  $50 \pm 5$  g est appliquée sur les éprouvettes pour éviter le flambage.

### 2.7. Etude quantitative de relation structure-propriété (QSPR)

L'étude quantitative de relation structure-propriété (QSPR) est réalisée avec le logiciel MATLAB® R2020b et l'extension Deep Learning Toolbox™ V1.4.1 (Mathworks). La base de données est créée à partir de 21 paramètres d'entrée dont 6 sont expérimentaux et 15 sont calculés. Au total, 31 expériences sont réalisées et sont reliées à un paramètre de sortie, le temps de fin de réaction (TFR). Les données sont normalisées en divisant l'ensemble des variables par la plus grande valeur du paramètre considéré (normalisation Min-Max).

Pour identifier les paramètres clés, les données mesurées et calculées sont implémentées dans le réseau de neurone artificiel (ANN) construit dans MATLAB utilisant une fonction de transfert sigmoïde. La méthode d'apprentissage du réseau est la rétropropagation du gradient (backpropagation) sans couche cachée. Après 50 cycles d'apprentissage, les paramètres forts, influant sur le TFR sont retenus (poids moléculaire >1,5).

Une régression multilinéaire est réalisée sur les paramètres clés sélectionnés après vérification du caractère indépendant des variables entres-elles. Pour chaque équation modèle, le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) et la valeur-p du test de Fisher sont calculés.



---

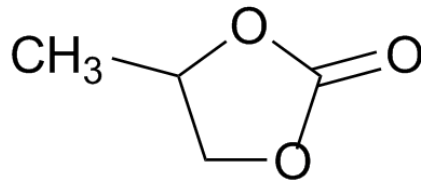
# Chapitre 3 : Elaboration d'un procédé de recyclage de composites fibres de carbone / matrices polyépoxy amine

---

## 1. Elaboration d'un procédé de recyclage chimique

Pour une récupération optimale des fibres de carbone, la première étape du procédé consiste en la désolidarisation de la fibre de carbone de la matrice polyépoxy par dépolymérisation du réseau 3D. Après analyse de la bibliographie et conformément aux objectifs recherchés (respect de l'environnement, industrialisation), le procédé de dégradation retenu est l'attaque par oxydation du réseau. L'oxydation a montré une grande efficacité dans le recyclage des matrices polyépoxy lorsqu'elle est couplée à un solvant et un catalyseur. Surtout, les matrices peuvent être attaquées par le peroxyde d'hydrogène qui est un réactif considéré comme « vert » car les produits de dégradation formés lors de son utilisation sont principalement de l'eau et de l'oxygène<sup>98</sup>.

Le choix du solvant s'est porté sur le carbonate de propylène (CP) (Figure 25). Le CP a été sélectionné comme solvant car il présente de nombreux avantages pour la réaction mais également pour sa faible toxicité humaine et environnementale. En effet avec une dose létale DL<sub>50</sub> supérieure à 5000 mg/kg par voie orale pour le rat et la souris, le carbonate de propylène est considéré comme une substance non toxique dans le système de classification des produits chimiques de l'OCDE et des Nations Unies<sup>99</sup>. En plus d'être non inflammable, le CP est très peu volatil avec une tension de vapeur de 0,003 à 0,004 kPa à 20 °C<sup>99</sup>. Le CP est également un stabilisant du peroxyde d'hydrogène qui ralentit la dismutation de l'oxydant, qui peut être importante lors de montées en température. Ahmadpour<sup>100</sup> a montré l'effet stabilisant des carbonates cycliques comme le carbonate de propylène sur le peroxyde d'hydrogène.



*Figure 25. Formule du carbonate de propylène*

Les réactions d'oxydation sont généralement associées à un catalyseur pour augmenter leur efficacité. Dans cette étude, différents catalyseurs acides (acide sulfurique, acide tartrique, acide citrique), basiques (hydroxyde de sodium) ou métalliques (tungstate de sodium) ont été testés. Les formulations présentant le plus d'efficacité ont été optimisées.

### 1.1. Formulation de systèmes réactifs

Ce paragraphe présente la formulation de différents systèmes réactifs permettant une oxydation de la matrice et une séparation totale ou partielle avec la fibre de carbone. L'oxydation du réseau entraîne une scission des liaisons covalentes (comme expliqué dans le Chapitre 1 – 2.2.1), diminuant ainsi la masse molaire de la matrice polymère jusqu'à dissociation du réseau.

Le composite industriel CFRP a été dégradé dans différents systèmes comprenant un solvant, un réactif (le peroxyde d'hydrogène) et parfois un catalyseur entre 70 et 90 °C pour une durée de 24 à 65 heures (Tableau 12)<sup>101,102</sup>. Le peroxyde d'hydrogène seul a la même efficacité que le couple CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tableau 12, entrées 1 et 2).

Cependant, le taux de dégradation de la matrice (TDM) reste faible pour les systèmes S1 et S2 (58 %). Afin d'augmenter l'efficacité du milieu réactionnel, deux nouvelles solutions ont été préparées comprenant 0,1 % molaire d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) (Tableau 12, entrées 4 et 5). Le TDM a ainsi pu augmenter jusqu'à 72 % pour le milieu acide (S4) et 76 % pour le milieu basique (S5). Comme détaillé dans le chapitre 1, la digestion acide et basique permet une dégradation plus importante des matrices polyépoxy mais ces solutions, en plus d'augmenter la toxicité du milieu, ne permettent pas de dégrader la totalité du réseau en moins de 24 heures.

Pour tenter d'augmenter l'efficacité du système oxydant, un premier catalyseur métallique, le tungstate de sodium de formule Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> a été utilisé. Ce sel métallique a déjà été utilisé dans des réactions d'oxydation avec le peroxyde d'hydrogène pour son effet catalytique. Il est par

## 1. Elaboration d'un procédé de recyclage chimique

exemple utilisé en présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour l'oxydation d'alcools en cétones<sup>103,104</sup> ou dans le mélange tungstate de sodium / acide acétique / peroxyde d'hydrogène pour l'époxydation de caoutchouc naturel<sup>105</sup>. Son utilisation à 0,1 % molaire n'a pas permis d'augmenter le TDM, qui est de 58 % pour le S2 contre 56 % pour le système S10. L'augmentation de la proportion molaire du tungstate de sodium dans le système S11 n'améliore pas l'efficacité mais au contraire, abaisse le pouvoir oxydant de la réaction avec un TDM de 39 %.

Tableau 12. Taux de dégradation (TDM) du composite pour différentes compositions et conditions de mise en œuvre

No.	Composition	Ratio molaire (%)	Temps de réaction (h)	Température (°C)	TDM (%)
S1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	24	70	58
S2	CP/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30,7/69,3	24	70	58 ± 4*
S3	CP/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30,7/69,3	65	90	99
S4	CP/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,7/69,2/0,1	24	70	72
S5	CP/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NaOH	30,7/69,2/0,1	24	70	76
S6	CP/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AT	30,6/69/0,4	24	70	88
S7	CP/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AC	30,6/68,9/0,5	24	70	99 ± 1*
S8	CP/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AC	30,6/68,9/0,5	24	60	99 ± 1*
S9	CP/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AC	16,2/83,4/0,4	24	60	88
S10	CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	30.7/69.2/0,1	24	70	56
S11	CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	30.7/69.1/0,2	24	70	39

\* Ecart-type réalisé sur 3 essais

L'introduction d'un catalyseur acide, et plus spécifiquement d'un acide organique polycarboxylique a permis d'obtenir des TDM supérieurs à 90 %. L'acide tartrique (AT) et l'acide citrique (AC) sont les deux catalyseurs qui ont montré le plus d'efficacité dans cette étude pour atteindre respectivement 88 % et 99 % de dégradation en seulement 24 heures à 70 °C (Tableau 12, entrées 6 et 7). Zabihi *et al.*<sup>106</sup> ont utilisé l'acide tartrique avec du

### Chapitre 3 : Elaboration d'un procédé de recyclage de composites fibres de carbone / matrices polyépoxy amine

peroxyde d'hydrogène pour le recyclage de composites époxy-amine à l'aide de micro-ondes. Dans les meilleures conditions, 95 % de l'échantillon a pu être dégradé en 31 minutes. Cependant, l'utilisation de micro-ondes peut compliquer l'industrialisation du procédé.

On remarque également que la réactivité du système augmente lorsqu'on remplace l'acide tartrique par l'acide citrique. La combinaison du peroxyde d'hydrogène avec un acide carboxylique entraîne, dans certaines conditions opératoires, la formation d'un peracide, aussi appelé acide peroxy-carboxylique (Figure 26). Les peracides et notamment l'acide peracétique sont utilisés comme agent blanchissant dans l'industrie papetière ou comme désinfectant dans les hôpitaux et dans l'industrie agroalimentaire<sup>107-109</sup>. L'acide percitrique, qui est généralement synthétisé par la réaction de l'acide citrique et du peroxyde d'hydrogène (catalysé ou non par un acide comme l'acide sulfurique) est un oxydant puissant (Figure 27)<sup>110</sup>.

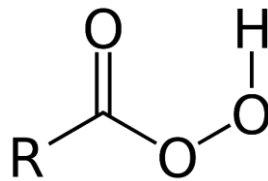


Figure 26. Formule d'un peracide

Jusqu'à maintenant, seul l'acide peracétique et l'acide pertartrique ont été utilisés dans une réaction d'oxydation des matrices polyépoxy, l'acide percitrique a quant à lui surtout été utilisé comme agent virucide. Il a notamment été utilisé par Mileto *et al.*<sup>111</sup> comme agent de désinfection du SARS-CoV-2.

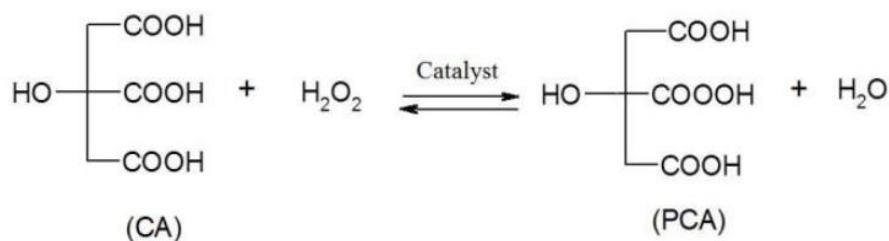


Figure 27. Réaction de formation de l'acide percitrique<sup>12</sup>

## 1. Elaboration d'un procédé de recyclage chimique

---

Les systèmes S7 et S8 (Tableau 12, entrées 7 et 8) sont très prometteurs puisqu'ils permettent l'élimination de plus de 99 % de la matrice polyépoxy en 24 heures et à des températures de 60 et 70 °C. La Figure 28 montre l'aspect des fibres de carbone recyclées du CFRP par le système S7.



*Figure 28. Fibres de carbone recyclées par le système S7 à 70 °C*

L'importance du carbonate de propylène est mise en évidence par le système S9 (Tableau 12, entrée 9) où la proportion de solvant a diminué au profit d'une concentration plus importante de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le TDM de S9 diminue alors à 88 %, ce qui indique qu'une proportion minimale de CP est nécessaire pour optimiser le système. L'intérêt du carbonate de propylène est double :

- Il permet de modifier la polarité du milieu réactionnel ce qui entraîne une meilleure compatibilité avec la matrice polyépoxy et une plus grande diffusion au sein du réseau. Le paramètre de solubilité de Hildebrand du carbonate de propylène est de 27,27 MPa<sup>1/2</sup> ce qui est très proche de celui des réseaux polyépoxy DGEBA / TETA (23 MPa<sup>1/2</sup>)<sup>112</sup>.
- Il solubilise une partie des produits de dégradation ce qui permet un décrochage plus efficace de la matrice en surface des fibres et une dégradation plus rapide.



### 1.2. Suivi turbidimétrique du milieu réactionnel

Lors de l'oxydation des échantillons CFRP, un trouble apparaît dans le milieu réactionnel et s'intensifie au cours de la réaction (Figure 29). Lors de la dépolymérisation du réseau, des particules insolubles sont libérées dans la solution. La concentration de ces espèces est considérée homogène dans le matériau. Plus le réseau est oxydé, plus la quantité de particules libérées est importante. La suspension ainsi formée peut faire l'objet d'un suivi par turbidimétrie afin d'évaluer la cinétique d'oxydation de différents milieux. L'exploitation de la turbidité dans ces conditions n'est pas quantitative mais elle permet de mesurer le temps de fin de réaction (TFR). Il se caractérise par une stabilité de la turbidité, c'est-à-dire, lorsque la totalité des particules insolubles ont été dispersées dans le milieu.



*Figure 29. Evolution de la turbidité au cours de la réaction - Système S7*

La Figure 30 montre l'évolution de la turbidité au cours du temps lors de l'oxydation des échantillons CFRP par les systèmes réactionnels S6, S8 et S9 à 60 °C (température limite pour le Turbiscan®). Toutes les courbes présentent une phase d'induction pendant laquelle la turbidité est stable : elle dure environ 4 heures pour les systèmes S8 et S9 et 11 heures pour le système S6.

## 1. Elaboration d'un procédé de recyclage chimique

---

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette période d'induction :

- La formation de l'acide percitrique est une réaction équilibrée, où la concentration en peracide peut mettre plusieurs heures avant d'atteindre une concentration satisfaisante. Cette concentration est fonction de plusieurs paramètres comme la température, le pH ou encore la présence d'un catalyseur acide. Il est possible que durant les premières heures de la réaction, la concentration en peracide ne soit pas suffisante pour initier la réaction de dégradation.
- La diffusion des solvants au sein de matrices polyépoxy peut aussi être un facteur limitant. Lors de réactions à basse température (c'est-à-dire en dessous de la température de transition vitreuse du polymère) la matrice polymère est dans un état vitreux, où le coefficient de diffusion des solvants est beaucoup plus faible que dans l'état caoutchoutique. La diffusion du réactif au sein du réseau pourrait prendre plusieurs heures et accélérer une fois la densité du réseau diminuée à la suite de la scission des liaisons covalentes.

Ces hypothèses pourraient être validées en mesurant la concentration en acide percitrique dans le milieu pour la première, et en mesurant l'absorption de solvant à l'intérieur de la matrice au cours du temps pour la seconde.

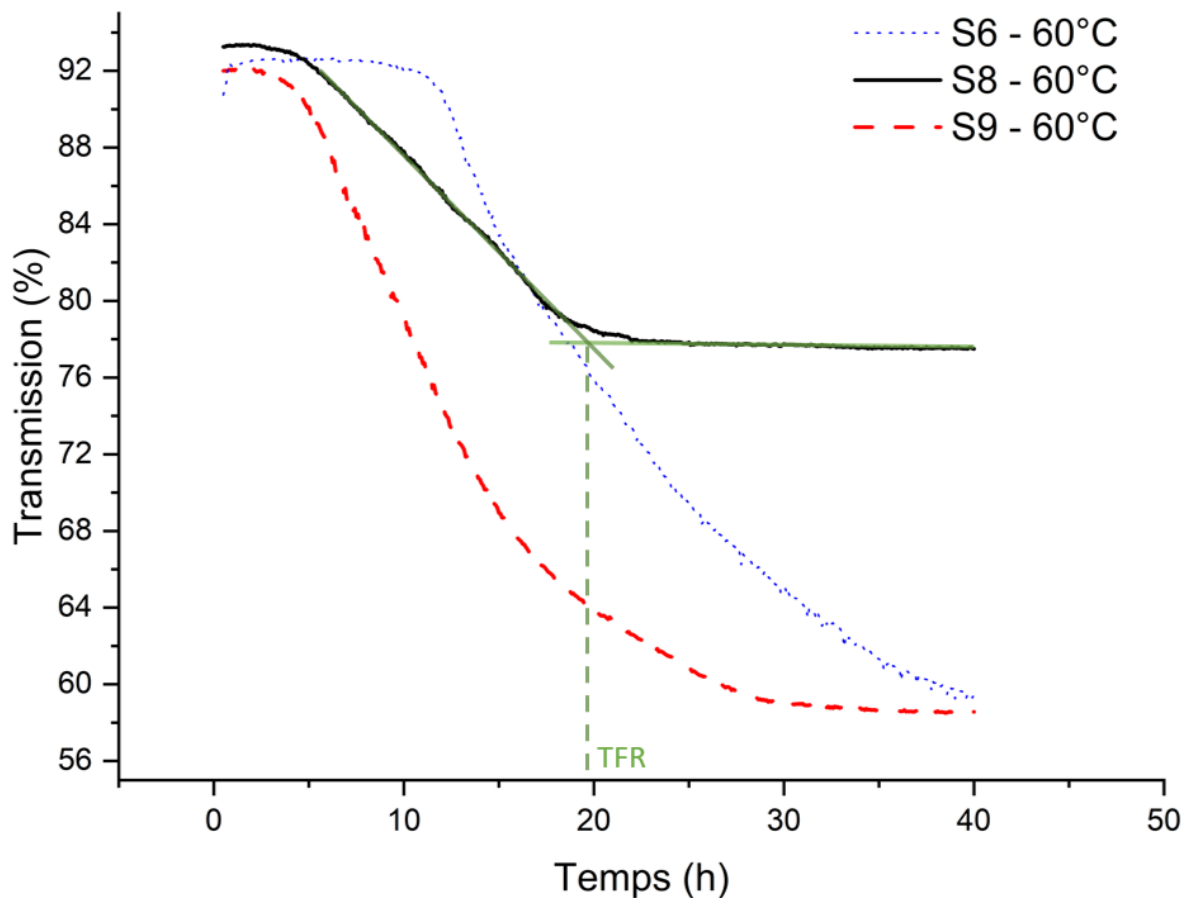


Figure 30. Evolution de la turbidité de différents systèmes réactionnels au cours du temps (TFR : temps de fin de réaction)

Par la suite, lors de la dégradation du réseau, des particules se forment dans le milieu réactionnel entraînant l'augmentation de la turbidité et une baisse de la transmission jusqu'à atteindre pour certains systèmes un état stable. L'origine de la formation de ces particules sera discutée dans le chapitre suivant.

Le retard du système S6 par rapport aux systèmes S8 et S9 peut être expliqué par une cinétique de dégradation plus lente due à l'utilisation de l'acide tartrique. En effet, au bout de 24 heures, le taux de dégradation de la matrice (TDM) est de 99 % avec l'acide citrique contre 88 % avec l'acide tartrique (Tableau 12). Les systèmes S8 et S9 démarrent sensiblement aux mêmes moments mais le milieu contenant une proportion plus faible de carbonate de propylène (S9) se stabilise beaucoup plus lentement. Cette différence met une nouvelle fois en évidence le rôle du solvant qui, en quantité suffisante, permet de décrocher efficacement la matrice en cours de dépolymérisation et une solubilisation optimale d'une partie des produits

## 1. Elaboration d'un procédé de recyclage chimique

de dégradation. En quantité insuffisante, le solvant ne permet pas une stabilisation efficace du système.

La valeur de la transmission finale peut être influencée par la température, l'acidité ou encore la polarité du milieu. Ainsi, la modification du ratio molaire CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entraîne une modification de la polarité du milieu et par conséquent une taille et / ou un nombre de particule différent, ce qui exerce une influence directe sur la valeur de la transmission finale.

Afin de comprendre les mécanismes qui régissent la phase d'induction et notamment la formation d'acide percitrique *in situ*, deux expériences supplémentaires ont été réalisées. Deux systèmes, dont les proportions sont identiques au S8 ont été chauffés à 60 °C sans agitation pendant 6 et 10 heures avant d'y ajouter le composite à recycler (Figure 31).

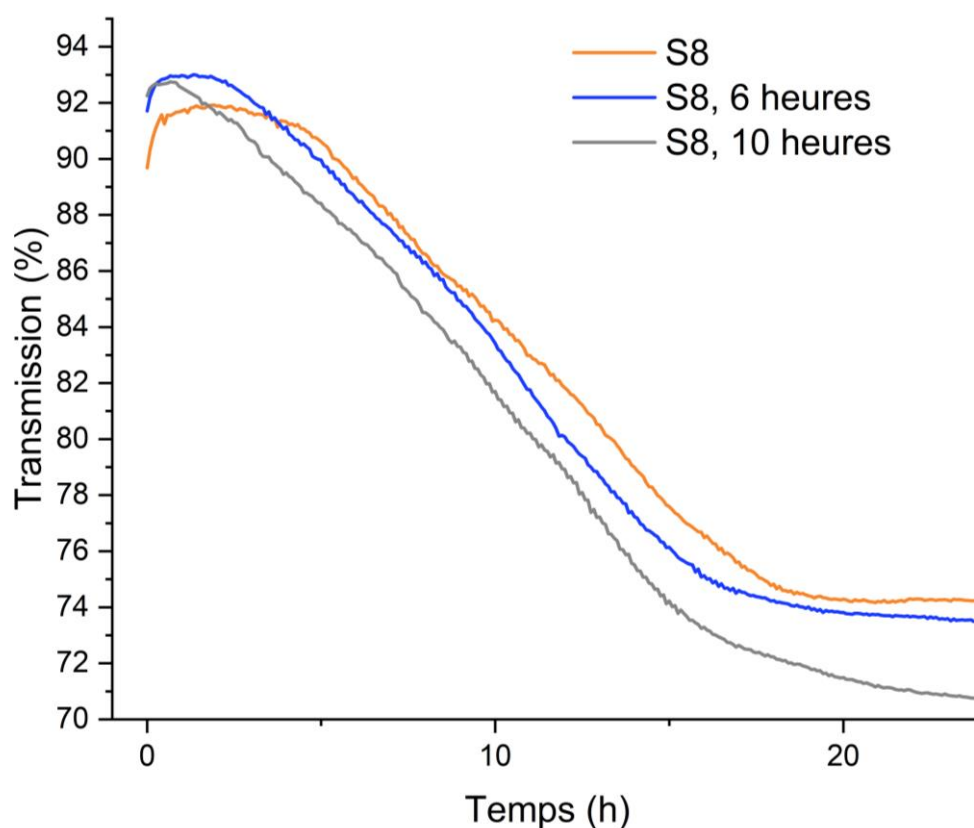


Figure 31. Evolution de la turbidité au cours du temps du système S7 avec et sans préchauffage

Lorsque le milieu réactionnel est préchauffé pendant 6 heures, la phase d'induction est réduite à 2 heures puis à moins d'une heure lorsque le préchauffage dure 10 heures. Il semble donc que l'acide percitrique se forme dans le milieu réactionnel à 60 °C et que sa concentration

continue d'évoluer au cours du temps. Plus la concentration est élevée et plus la réaction d'oxydation est efficace.

### 1.3. Stabilité / efficacité du milieu oxydant

Une fois la réaction terminée, les fibres sont extraites du milieu par filtration. Avant d'étudier la recyclabilité du milieu, il est intéressant d'évaluer la stabilité du milieu oxydant au cours du temps pour vérifier si celui-ci peut éventuellement être réutilisé.

Un premier composite est recyclé pendant 24 heures dans les conditions expérimentales du système S7 à 70 °C. Ensuite, le milieu réactionnel est filtré sur un filtre en PTFE (polytétrafluoroéthylène) de taille de pores 1 µm pour en extraire les fibres de carbone (sans éliminer le trouble) et un nouvel échantillon composite de même dimension est immergé dans le même système réactionnel durant 24 heures supplémentaires. L'opération est répétée plusieurs fois pour chaque échantillon : le taux de dégradation TDM du composite est mesuré en fonction du temps et représenté Figure 32.

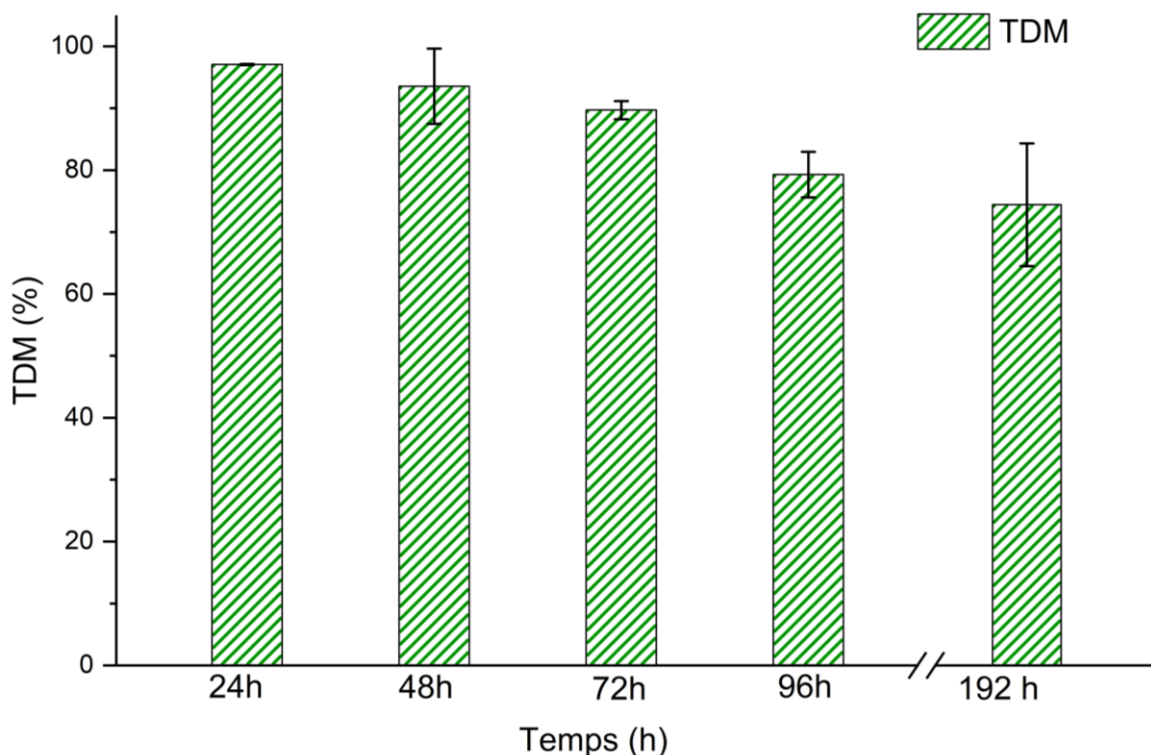


Figure 32. Evolution du taux de dégradation TDM du composite, en milieu oxydant, au cours du temps dans les conditions du système S7

On remarque une diminution de l'efficacité du système oxydant entre 48 et 72 heures avec un TDM de 90 %. Après 96 heures, le TDM atteint 79 % et 74 % après 192 heures, ce qui montre que le système oxydant est toujours actif, même après 8 jours.

La stabilité du peroxyde d'hydrogène peut être expliquée par la faible température du système (70 °C) mais aussi parce que le carbonate de propylène est un stabilisant naturel du peroxyde d'hydrogène. Ahmadpour<sup>100</sup> a montré l'effet stabilisant des carbonates cycliques comme le carbonate de propylène sur le peroxyde d'hydrogène avec une concentration de 10 % massique.

La perte d'efficacité du système peut également être attribuée à l'augmentation de la concentration des particules en suspension. Celles-ci peuvent se déposer sur l'échantillon et ralentir l'oxydation du réseau.

### 1.4. Optimisation des conditions opératoires par modèle QSPR

De multiples paramètres influent sur l'efficacité des systèmes oxydants comme les ratios solvant / réactif qui semblent passer par un optimum, la température ou encore le catalyseur. Afin d'optimiser les conditions opératoires et d'analyser l'influence de paramètres expérimentaux seuls et combinés, une étude quantitative de relation structure-propriété (QSPR) est développée dans la suite de ce chapitre.

#### 1.4.1. Description du domaine expérimental

Une étude QSPR est fondamentalement une relation mathématique quantitative entre les propriétés d'un système, qu'elles soient moléculaires ou expérimentales, appelées descripteurs et une propriété macroscopique quantifiable. Elle permet donc de décrire la propriété d'un système en fonction de différents descripteurs identifiés<sup>113</sup>. La première étape de l'étude consiste donc en la sélection des descripteurs puis dans un second temps un réseau de neurones artificiel (ANN) est utilisé afin de déterminer les descripteurs ayant le plus d'influence sur la propriété étudiée (appelée paramètre de sortie)<sup>114</sup>. Différents outils mathématiques comme les régressions aux moindres carrés partiels<sup>115</sup> ou les régressions multilinéaires<sup>116</sup> permettent de valider les modèles théoriques.

Un réseau de neurones artificiel est un système qui imite initialement le fonctionnement des neurones biologiques. Les neurones, repartis en différentes couches (généralement les couches d'entrée, cachée et de sortie) permettent, grâce à l'utilisation de fonction mathématique, appelée fonction de transfert, de transformer des données d'entrée en données

### Chapitre 3 : Elaboration d'un procédé de recyclage de composites fibres de carbone / matrices polyépoxy amine

de sortie selon des règles définies. Les neurones sont reliés entre eux par des connexions à poids variables<sup>117</sup>.

Il existe différentes manières d'entraîner un réseau de neurones et de modifier la valeur des poids associés aux connexions. La rétropropagation du gradient (backpropagation) est une des méthodes les plus utilisées et également la méthode d'apprentissage utilisée dans cette étude. Les valeurs des poids sont modifiées (de la couche de sortie vers la couche d'entrée) selon la valeur de l'erreur associée à la différence entre la valeur de sortie calculée et la valeur mesurée (valeur expérimentale). A la suite d'un nombre de cycle défini, les plus haut poids (dont la valeur seuil est arbitrairement définie) sont retenus pour être intégrés à la régression multilinéaire associée à l'étude Quantitative des Relations Structure Propriétés (QSPR)<sup>114</sup>.

Les données utilisées dans cette étude sont réparties en deux types de paramètres : les paramètres expérimentaux (Tableau 13) et les paramètres calculés (Tableau 14). Ces paramètres dont la valeur est codée entre 0 et 1 par une normalisation Min-Max sont utilisés dans un jeu de données de 31 expériences reliées à un paramètre de sortie qui est le temps de fin de réaction (TFR). Le temps de fin de réaction est défini comme le temps nécessaire à une désolidarisation totale entre la fibre et la matrice et qui se caractérise par une stabilisation de la turbidité du milieu réactionnel.

Tableau 13. Détails des paramètres d'entrée expérimentaux

Paramètre	Abréviation	Valeur initiale (Min-Max) : Valeur codée (Min-Max)
Quantité de CP (mol)	Q <sub>CP</sub>	0,05 : <b>0,33</b> ; 0,14 : <b>1</b>
Quantité de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol)	Q <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	0,02 : <b>0,25</b> ; 0,08 : <b>1</b>
Quantité de H <sub>2</sub> O (mol)	Q <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	<b>0:0</b> ; 0,14: <b>1</b>
Quantité d'acide critique (mol)	Q <sub>AC</sub>	5x10 <sup>-4</sup> : <b>0,125</b> ; 4x10 <sup>-3</sup> : <b>1</b>
Température (°C)	Temp	50 : <b>0,625</b> ; 80 : <b>1</b>
Volume total (mL)	V <sub>tot</sub>	6 : <b>0,4</b> ; 15 : <b>1</b>

# 1. Elaboration d'un procédé de recyclage chimique

Tableau 14. Détails des paramètres d'entrée calculés

Paramètre	Abréviation	Valeur initiale (Min-Max) : Valeur codée (Min-Max)
Concentration molaire CP (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>CP</sub>	5,53 : <b>0,583</b> ; 9,5 : <b>1</b>
Concentration molaire H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>H2O2</sub>	1,66 : <b>0,313</b> ; 5,31 : <b>1</b>
Concentration molaire acide citrique (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>AC</sub>	0,03 : <b>0,125</b> ; 0,27 : <b>1</b>
Concentration molaire H <sub>2</sub> O (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>H2O</sub>	0 : <b>0</b> ; 9,26 : <b>1</b>
Ratio molaire CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	R <sub>CP/H2O2</sub>	1,04 : <b>0,219</b> ; 4,6 : <b>1</b>
Ratio molaire CP/Acide citrique	R <sub>CP/AC</sub>	28,47 : <b>0,125</b> ; 227,76 : <b>1</b>
Ratio molaire CP/(H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	R <sub>CP/(H2O+H2O2)</sub>	0,724 : <b>0,152</b> ; 4,76 : <b>1</b>
Ratio molaire H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Acide citrique	R <sub>H2O2/AC</sub>	11,96 : <b>0,125</b> ; 95,72 : <b>1</b>
Ratio molaire Acide citrique/(H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	R <sub>AC/(H2O+H2O2)</sub>	0,01 : <b>0,177</b> ; 0,08 : <b>1</b>
Ratio molaire H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	R <sub>H2O/H2O2</sub>	0 : <b>0</b> ; 5,57 : <b>1</b>
Ratio molaire H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CP	R <sub>H2O2/CP</sub>	0,210 : <b>0,219</b> ; 0,96 : <b>1</b>
Ratio molaire Acide citrique/CP	R <sub>AC/CP</sub>	4x10 <sup>-3</sup> : <b>0,125</b> ; 0,03 : <b>1</b>
Ratio molaire (H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/CP	R <sub>(H2O+H2O2)/CP</sub>	0,21 : <b>0,152</b> ; 1,38 : <b>1</b>
Ratio molaire Acide citrique/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	R <sub>AC/H2O2</sub>	0,01 : <b>0,125</b> ; 0,08 : <b>1</b>
Ratio molaire (H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/Acide citrique	R <sub>(H2O+H2O2)/AC</sub>	11,96 : <b>0,125</b> ; 95,72 : <b>1</b>

## 1.4.2. Optimisation des conditions opératoires par un réseau neuronal artificiel ANN

Les 31 expériences ont été réalisées en modifiant les proportions de carbonate de propylène, peroxyde d'hydrogène et acide citrique pour trois températures différentes : 50, 60 et 70 °C. La dilution du peroxyde d'hydrogène ainsi que le volume total de la réaction sont également des paramètres dont l'influence a été évaluée.

Le domaine expérimental exclut toutes les expériences dont le TFR est supérieur à 48 heures afin de rester dans le domaine linéaire. En effet, au-delà de cette durée, le temps de réaction



### Chapitre 3 : Elaboration d'un procédé de recyclage de composites fibres de carbone / matrices polyépoxy amine

---

est suffisamment long pour considérer que le système ne fonctionne plus. L'utilisation du réseau de neurones décrit précédemment sur 50 cycles d'apprentissage et sans couche cachée, c'est-à-dire un réseau dont les paramètres d'entrée sont directement reliés au paramètre de sortie, a permis de sélectionner les paramètres forts, influant sur le TFR (valeur absolue du poids >1,5). Les 6 paramètres clés sont : la température (°C), les concentrations en CP (mol.L<sup>-1</sup>), l'acide citrique (mol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mol.L<sup>-1</sup>), CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Une matrice de corrélation a permis d'identifier à partir des 6 paramètres précédemment cités, 4 paramètres non-corrélés : la température (°C), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mol.L<sup>-1</sup>), l'acide citrique (mol), et le ratio CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La régression multilinéaire a ensuite été utilisée pour quantifier l'effet des différents paramètres analytiques sélectionnés sur la cinétique de réaction et par conséquent le temps de fin de réaction (TFR) :

$$TFR = 0,9 - 0,12 Q_{AC} - 2,27temp + 1,24C_{H2O2} + 1,11R_{CP/H2O2}$$

Avec  $Q_{AC}$  la quantité molaire d'acide citrique,  $temp$  la température,  $R_{CP/H2O2}$  le ratio molaire de carbonate de propylène et de peroxyde d'hydrogène.

L'équation montre que la concentration en acide citrique et la température sont directement corrélés à la cinétique de dégradation : lorsqu'on augmente la température ou la concentration en acide citrique, la cinétique augmente et le temps de fin de réaction (TFR) diminue.

On observe expérimentalement l'existence d'une concentration limite de 0,14 mol.L<sup>-1</sup> pour l'acide citrique. Au-delà, sa concentration n'influe plus sur la cinétique, confirmant son action catalytique.

Le comportement est différent pour le peroxyde d'hydrogène et le rapport de la concentration en carbonate de propylène sur la concentration en peroxyde : lorsque ces grandeurs augmentent, le temps de réaction augmente également. L'équation semble représenter convenablement la complexité physique du système : le peroxyde d'hydrogène étant au dénominateur du ratio, il existe théoriquement une quantité de peroxyde d'hydrogène idéale pour optimiser la cinétique du système. En fixant la concentration de l'acide citrique à 0,14 mol.L<sup>-1</sup> et la température à 60 °C, il est possible par optimisation d'en déduire un ratio théorique idéal entre la concentration en CP et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le ratio ainsi calculé est de 2,36 ce qui est très proche du système S7 (Tableau 12, entrée 7) dont le ratio est 2,38.

La Figure 33 montre la validation croisée entre le TFR expérimental (évalué par turbidimétrie) et le TFR théorique calculé d'après l'équation précédente. La valeur du

## 1. Elaboration d'un procédé de recyclage chimique

coefficient de corrélation ( $R^2$ ) a été calculée pour l'ensemble des températures à la suite de la régression linéaire du modèle. La valeur, supérieure à 0,8 permet de valider le modèle et indique une relation linéaire. La valeur-p de  $1.45.10^{-11}$  est inférieure à l'intervalle de confiance de 5 % pour  $n = 31$  échantillons.

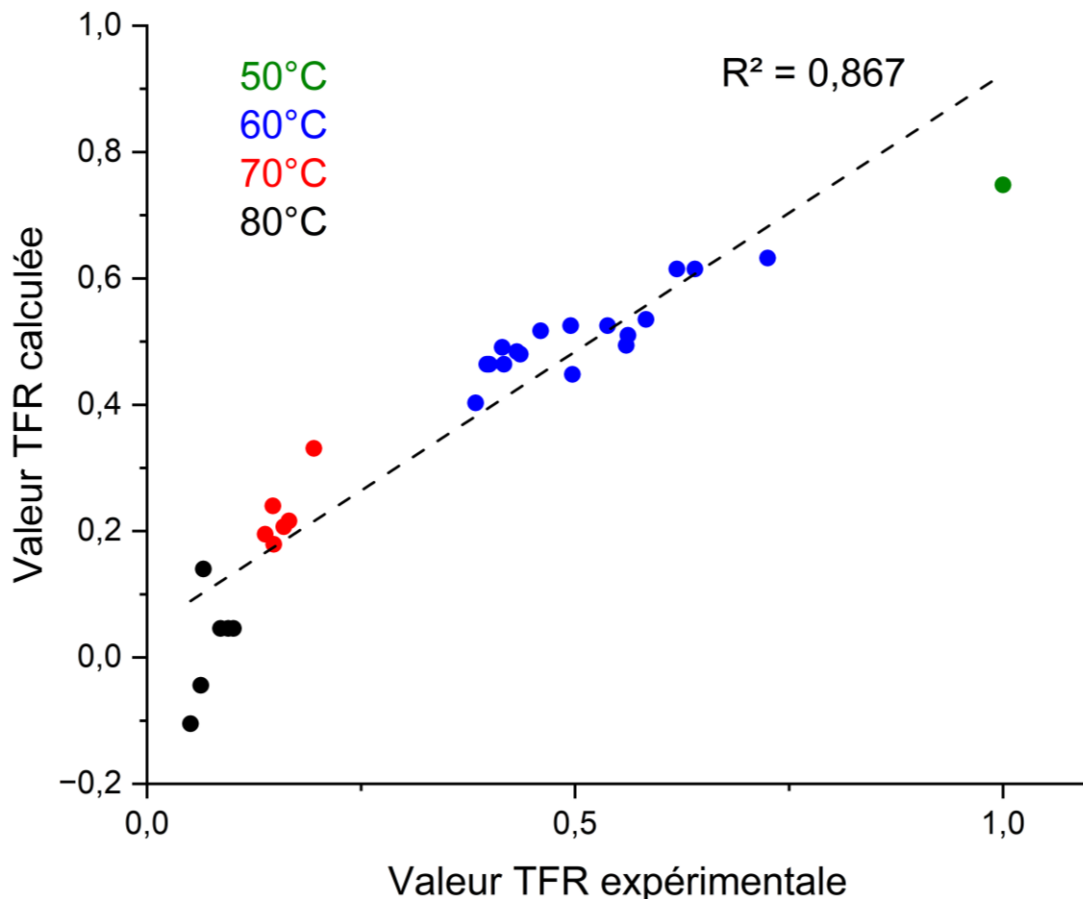


Figure 33. Validation croisée du temps de fin de réaction TFR (50,60,70,80 °C)

A 80 °C, le TFR évalué expérimentalement par turbidimétrie dans les proportions du système S7 est de 2,4 heures, ce qui signifie si le modèle est valide, que la totalité de la matrice polyépoxy devrait être oxydée et désolidarisée du renfort fibreux. Pour s'en assurer, une ATG a été réalisée sur le système précédemment décrit après 3 heures de réaction. Le taux de dégradation de la matrice (TDM) est de 57 %, ce qui signifie que la réaction n'est pas terminée et que le modèle n'est pas valide expérimentalement à 80 °C. Le même constat est fait à 70 °C. La relation entre la turbidité et la quantité de matière restante sur le renfort fibreux dépend de la cinétique de réaction mais également de l'effet de la température sur la stabilité de la suspension et de la taille et/ou nombre de particules en suspension. A 70 °C et

### Chapitre 3 : Elaboration d'un procédé de recyclage de composites fibres de carbone / matrices polyépoxy amine

---

80 °C, le profil de turbidité n'est plus identique à la réaction de dégradation réalisée à une température de 60 °C (Figure 34). Cette observation est également confirmée sur la Figure 33, où les résultats de la validation croisée suivent une tendance différente en fonction de la température de l'essai.

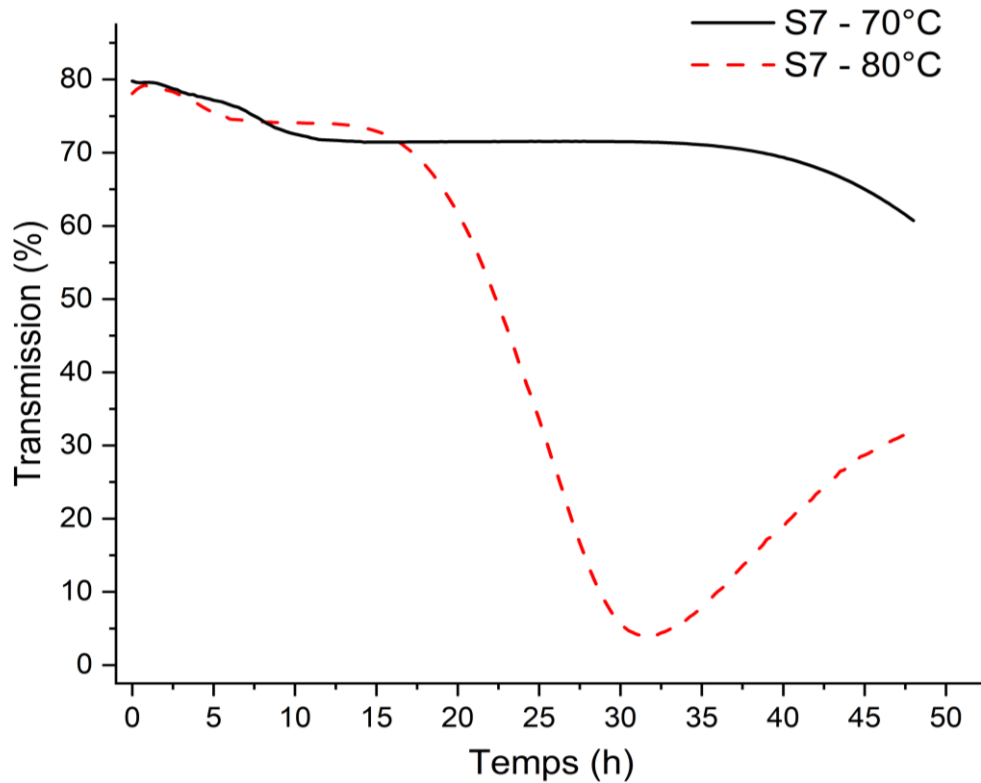


Figure 34. Evolution de la turbidité au cours du temps à 70 °C et 80 °C

Lors de l'oxydation des composites CFRP dans les proportions du système S7 à 60 °C, la proportion de matrice dans le composite (qui diminue au cours de la réaction de dégradation) et la turbidité suivent la même cinétique (Figure 35).

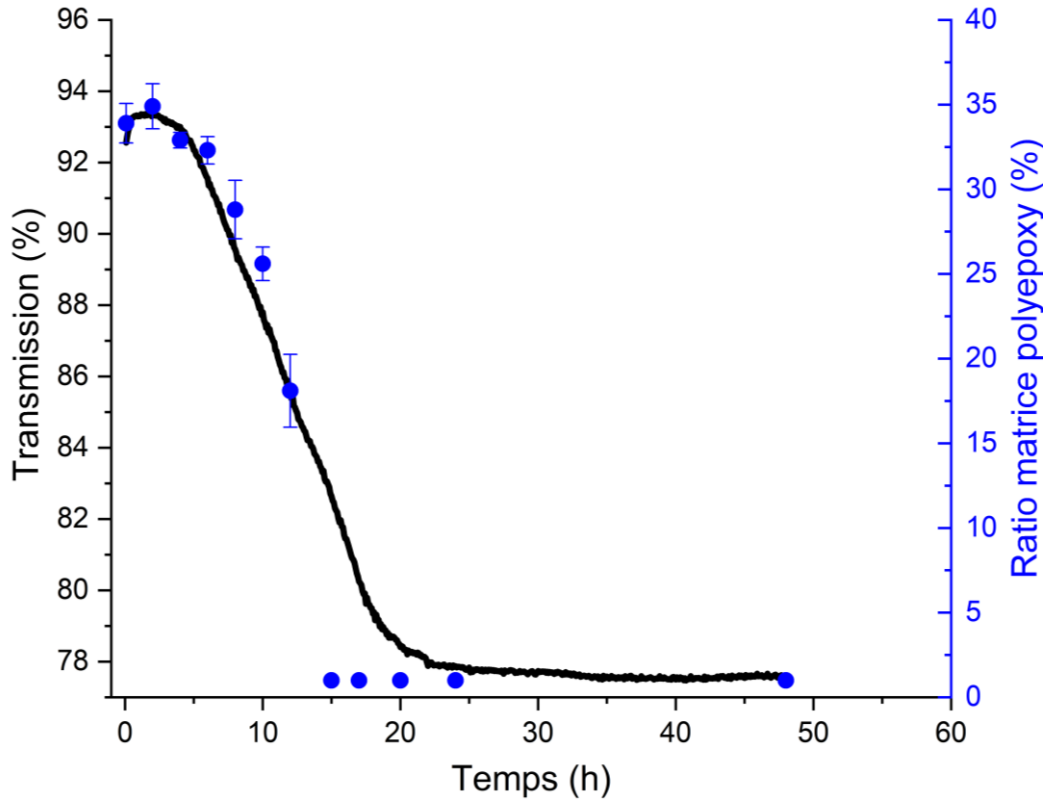


Figure 35. Evolution de la transmission et du ratio de la matrice du composite du système S7 à 60 °C

Ainsi, une étude QSPR peut être réalisée spécifiquement sur les données des 18 essais de dégradation à 60 °C grâce à une nouvelle extraction des paramètres clés par ANN et régression multilinéaire. L'équation ci-dessous permet d'établir la relation théorique entre le temps de fin de réaction (TFR) et les paramètres clés sélectionnés : la quantité d'acide citrique (mol), la concentration en peroxyde d'hydrogène (mol.L<sup>-1</sup>) le ratio entre la concentration en carbonate de propylène / la concentration en peroxyde d'hydrogène et le ratio entre la concentration en eau / la concentration en peroxyde d'hydrogène :

$$TFR = -0,91 - 0,21Q_{AC} + 1,39C_{H_2O_2} + 1,15R_{CP/H_2O_2} + 0,12 R_{H_2O/H_2O_2}$$

La valeur du coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) a été calculée à 60 °C à la suite de la régression linéaire du modèle (Figure 36). Avec R<sup>2</sup> = 0,811 et une valeur-p de 1.25.10<sup>-4</sup> (en dessous de l'intervalle de confiance de 5 %) pour n = 12 échantillons, le modèle est validé. L'équation montre que le TFR est, comme dans le modèle précédent, inversement corrélé avec la quantité d'acide citrique. En revanche, la concentration en peroxyde d'hydrogène, le ratio de la concentration en CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont directement corrélés au TFR : l'augmentation

d'une ou plusieurs de ces grandeurs augmente le TFR et par conséquent, diminue la cinétique de dégradation.

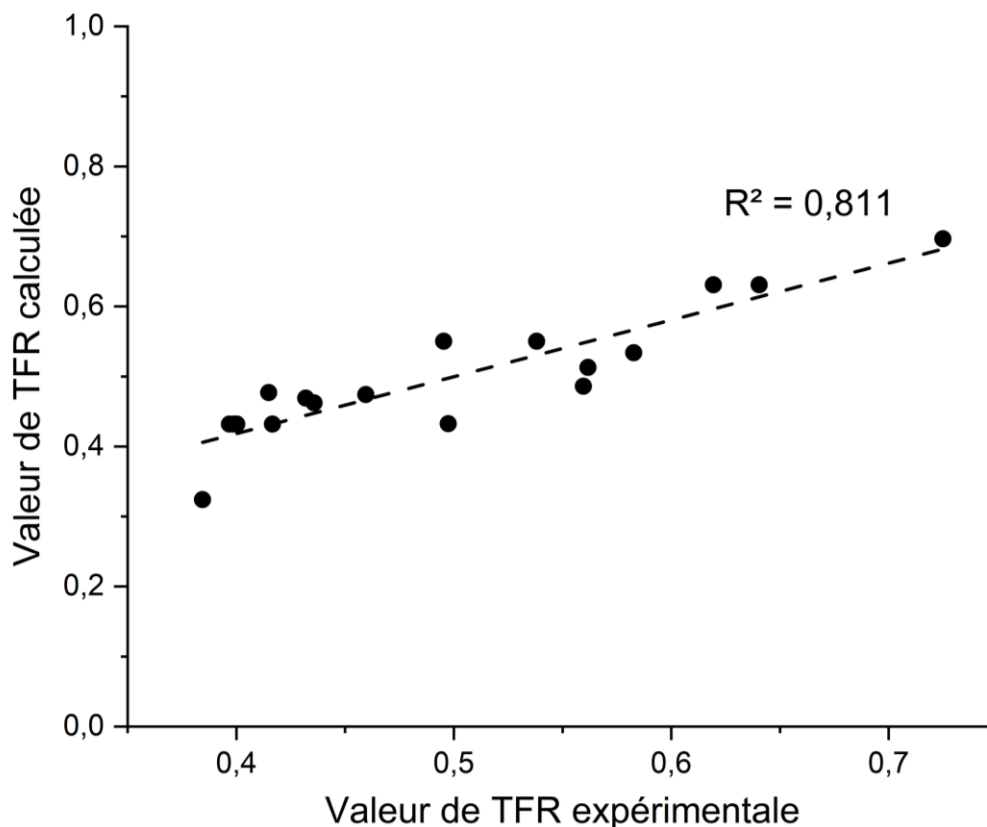


Figure 36. Validation croisée du temps de fin de réaction (60 °C)

En fixant comme précédemment la quantité d'acide citrique à  $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$  une optimisation permet de déterminer les ratios de concentration  $\text{CP}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$  afin d'obtenir le TFR minimal. Les ratios ainsi calculés sont de 2,45 pour  $\text{CP}/\text{H}_2\text{O}_2$  et 0 pour  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Le ratio  $\text{CP}/\text{H}_2\text{O}_2$  est très proche de celui déterminé dans le premier modèle (2,36) et également très proche du système S7 (2,38). La dilution du peroxyde d'hydrogène n'améliore pas la cinétique de réaction.

L'étude QSPR permet, une fois les paramètres clés identifiés, d'établir une expression analytique entre certains paramètres clés, et un paramètre de sortie. Dans ce cas, le paramètre de sortie était le temps de fin de réaction, directement corrélé à la cinétique de dégradation de la matrice polyépoxy. Deux modèles ont été établis, le premier concernant l'ensemble du domaine expérimental et le second uniquement sur les essais réalisés à 60 °C. Le deuxième

modèle permet une description plus fidèle de la réalité car les résultats expérimentaux ont montré des différences entre la mesure du TFR et la dégradation effective de la matrice à 70 °C et 80 °C. Cependant, il apparaît dans les deux modèles, que le ratio de la concentration en carbonate de propylène et peroxyde d'hydrogène est un paramètre important avec une valeur théorique comprise entre 2,36 et 2,45 permettant de minimiser le TFR. Le système S7 (Tableau 12, entrée 7) a les paramètres les plus proches des ratios théoriques, il s'agit donc d'un système déjà bien optimisé.

## 2. Etude du mécanisme de dépolymérisation

### 2.1. Sélectivité du mécanisme de dégradation

Les formulations des systèmes oxydants décrits précédemment ainsi que l'optimisation des conditions opératoires ont été réalisées sur des échantillons de composites industriels CFRP provenant de préimprégnés. La chimie du réseau polyépoxy était donc une constante dans le domaine expérimental de l'étude. De plus, la complexité des réseaux industriels (mélange de différents prépolymères, durcisseurs et éléments de formulation) rend difficile l'étude de la sélectivité et du mécanisme réactionnel d'oxydation. Quatre réseaux polyépoxy modèles ont été réalisés afin de comprendre quels sont les groupements chimiques les plus susceptibles de réagir avec le milieu réactionnel et d'étudier le mécanisme d'oxydation. D'après l'étude bibliographique<sup>2,66,71,118</sup> (Chapitre 1), la dépolymérisation des réseaux polyépoxy réticulés par un durcisseur amine serait induite par la scission des liaisons covalentes C-O ou des liaisons C-N présentes dans le durcisseur.

Les 4 réseaux modèles ont été immergés dans le milieu réactionnel S7 à 70 °C jusqu'à la solubilisation complète de la matrice (Tableau 15). La fraction molaire d'azote est définie comme la quantité molaire d'azote dans le réseau divisée par la quantité molaire totale.

Quand la fraction molaire d'azote est importante (Tableau 15, entrée 1), le temps de réaction est le plus court (24 heures), ce qui indique une cinétique de dépolymérisation plus rapide. Pour les matrices 1 et 2, le nombre de sites actifs dans le réseau est important, ce qui entraîne une réactivité plus grande. Ainsi, le temps de réaction augmente avec la décroissance de la fraction molaire d'azote des réseaux car la densité des sites actifs diminue.

### Chapitre 3 : Elaboration d'un procédé de recyclage de composites fibres de carbone / matrices polyépoxy amine

Tableau 15. Oxydation de différents réseaux polyépoxy par le système S7 à 70 °C

Entrée	Réseau	Localisation des fonctions amine	Fraction molaire d'azote (%)	Temps de réaction (h)
1	TGDDM/DICY	Résine et durcisseur	33,22	24
2	DGEBA/DICY	Durcisseur	27,54	48
3	TGDDM/MA/HHPA	Résine	3,62	96
4	DGEBA/HHPA/2-MI	Catalyseur	0,15	Pas de réaction

La densité de réticulation est plus importante dans la matrice TGDDM / DICY comparée à la matrice DGEBA / DICY, ce qui induit une diffusion plus lente des solvants à travers le réseau et donc une dépolymérisation moins importante. Malgré cela, la dépolymérisation est plus efficace dans le premier, c'est-à-dire avec la matrice TGDDM / DICY, car la densité des sites actifs est plus grande. Dans le cas de la matrice TGDDM / MA / HHPA, le durcisseur est un anhydride d'acide : la quantité de fonctions amine et d'alcools secondaires est donc très faible et le temps de réaction est de 96 heures. Lorsque la fraction molaire d'azote est inférieure à 1 %, la réaction ne se fait plus et la masse de l'échantillon reste constante, même après plusieurs jours (Tableau 15, entrée 4).

Ces résultats confirment la nécessité de liaisons C-N dans le réseau et plus particulièrement de fonctions amine pour une dépolymérisation efficace. La fraction molaire d'azote est un paramètre déterminant dans la cinétique de réaction mais l'environnement chimique et la réactivité spécifique de certaines amines peuvent également modifier le temps de réaction.

#### 2.2. Analyse de la matrice dépolymérisée

La matrice du composite industriel CFRP et le réseau TGDDM / DICY dépolymérisés par le système S7 à 70 °C ont été analysés par infrarouge à transformée de Fourier pour comprendre plus précisément le mécanisme réactionnel. D'autres techniques analytiques auraient pu être envisagées (chromatographie, RMN, spectroscopie de masse) mais plus difficiles à exploiter, de par la complexité du mélange après dépolymérisation. La Figure 37 représente le spectre infrarouge de la matrice CFRP initiale (Figure 37.a) et après oxydation dans le milieu réactionnel pendant 24 heures à 70 °C (Figure 37.b).

## 2. Etude du mécanisme de dépolymérisation

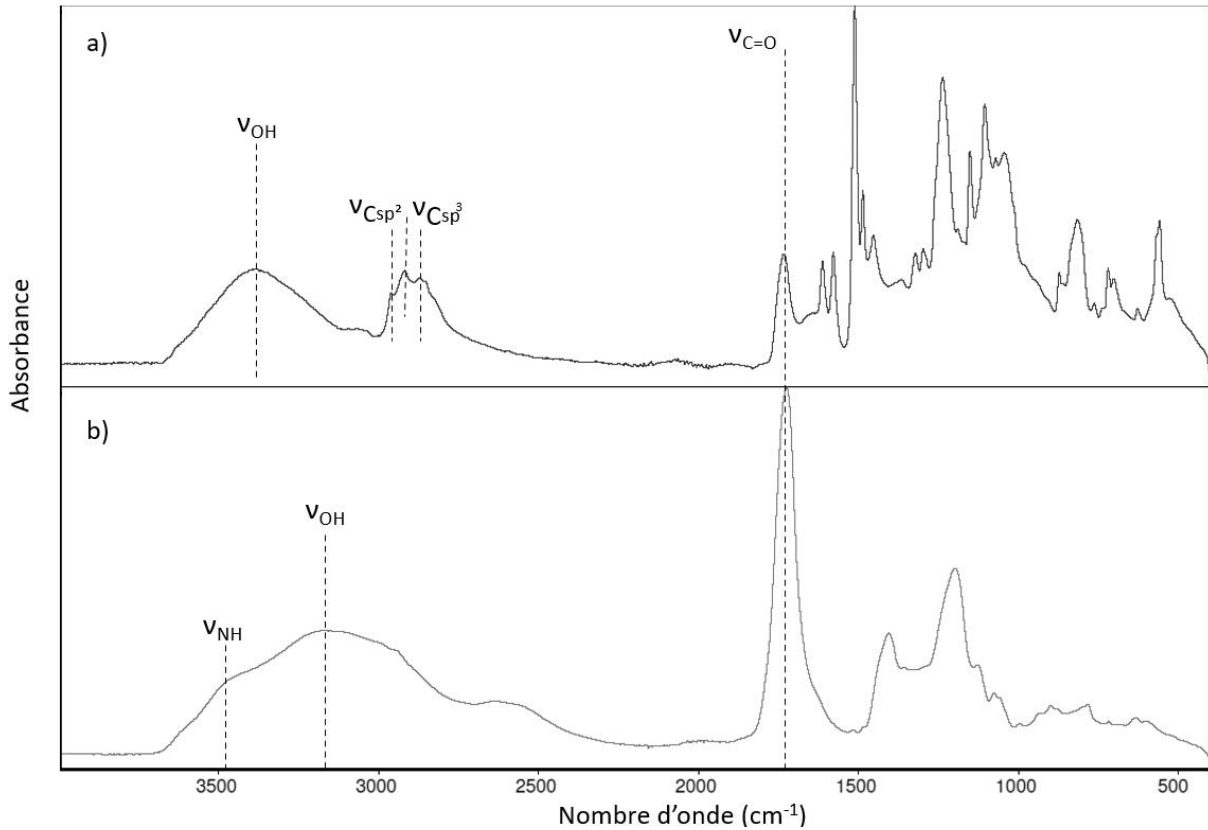


Figure 37. Spectre infrarouge de la matrice CFRP a) initiale b) dépolymérisée par le système S7 à 70 °C

L'oxydation de la matrice est mise en évidence par la forte augmentation de l'intensité du pic caractéristique des liaisons C=O ( $1723\text{cm}^{-1}$ ) proportionnellement au reste. L'apparition d'un épaulement vers  $3450\text{cm}^{-1}$  sur le spectre de la matrice oxydée (Figure 37.b), zone pouvant correspondre à l'élongation des liaisons NH, confirme l'hypothèse d'une rupture des liaisons covalentes C-N du réseau réticulé. Cette rupture entraîne la dépolymérisation de la matrice car une grande partie des fonctions amine est située aux nœuds de réticulation du réseau. L'apparition de fonctions amine dans les produits de dépolymérisation peut aussi être intéressante dans une démarche de revalorisation de la matrice dépolymérisée.

La Figure 38 représente le spectre infrarouge du réseau modèle TGDDM / DICY réticulé (Figure 38.a) et oxydé par le système S7 après 24 heures à 70 °C (Figure 38.b). Comme précédemment, le pic d'élongation de la liaison C=O à  $1722\text{cm}^{-1}$  peut correspondre aux groupements carbonyles formés lors de l'oxydation des alcools secondaires du réseau initial. L'épaulement à  $3460\text{cm}^{-1}$  est également présent et peut être associé à la formation de liaisons N-H comme précédemment. Les conditions de l'étude ne permettent pas une analyse quantitative des constituants, mais le réseau TGDDM / DICY subit une oxydation plus forte



## Chapitre 3 : Elaboration d'un procédé de recyclage de composites fibres de carbone / matrices polyépoxy amine

(intensité de la bande C=O) que la matrice industrielle CFRP. La matrice TGDDM / DICY étant plus réticulée, la densité de fonctions alcool qui peuvent être oxydées par le système, est plus importante.

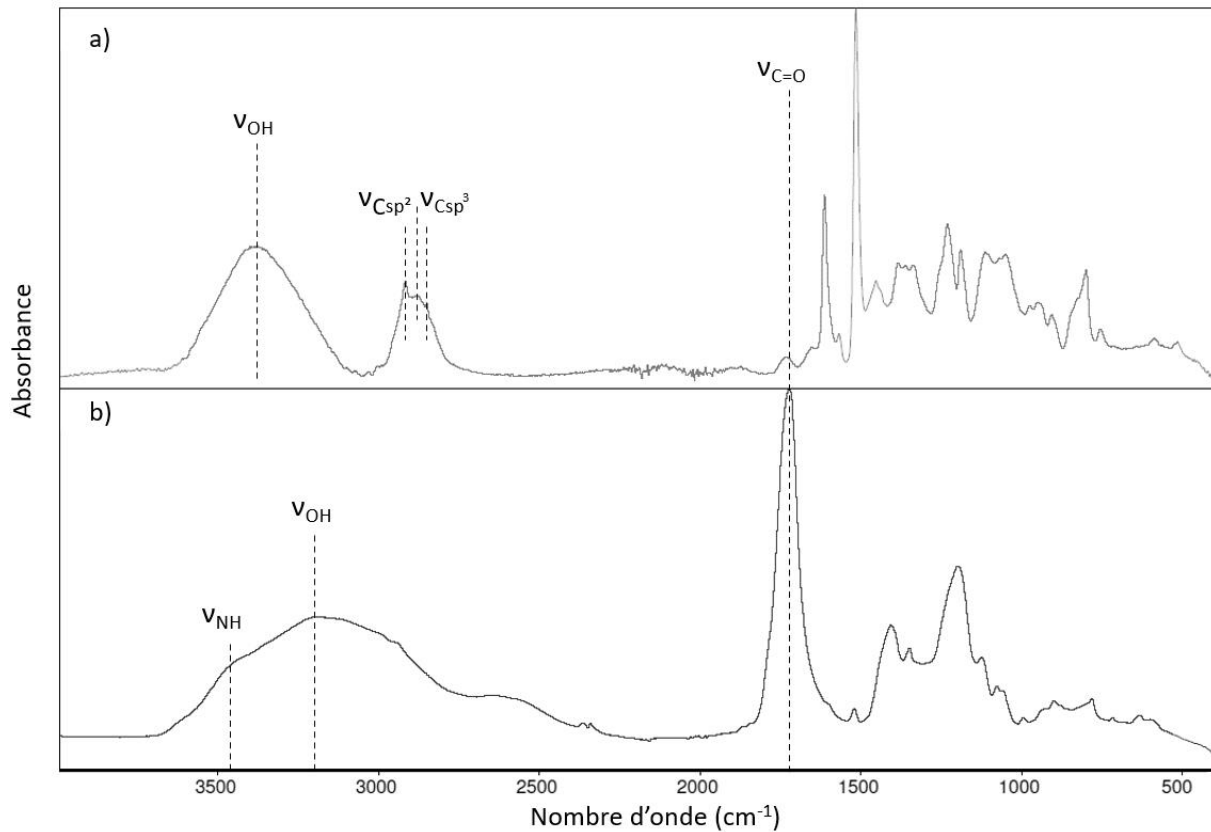


Figure 38. Spectre infrarouge du réseau TGDDM-DICY a) initial b) matrice dépolymérisée par le système S7 après 24h à 70 °C

### 2.3. Proposition d'un mécanisme de dépolymérisation

Il existe plusieurs mécanismes d'oxydation probables des réseaux époxy-amine. Une grande partie de ces mécanismes est largement discutée et étudiée dans la littérature qui traite du vieillissement oxydant des matrices polyépoxy.

Les sites d'oxydation préférentiels se situent principalement sur les hydrogènes proches des hétéroatomes les plus électronégatifs du réseau, c'est-à-dire en position alpha des atomes d'azote et d'oxygène<sup>119</sup>.

La Figure 39 détaille le mécanisme de réticulation d'un réseau thermodurcissable TGDDM / DICY et en rouge les atomes qui peuvent préférentiellement être attaqués par les radicaux oxygène formés dans le milieu réactionnel.

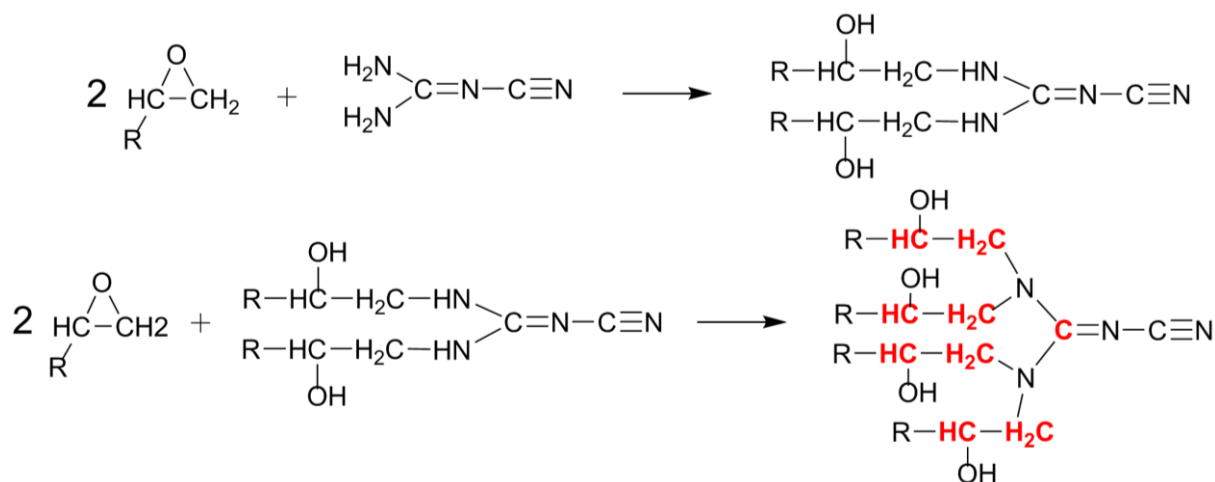


Figure 39. Mécanisme de réticulation d'un réseau TGDDM/DICY<sup>119</sup>

Comme décrit précédemment, le système S7 entraîne la formation d'un peracide, l'acide percitrique. La liaison peroxyde O-O a une énergie de liaison faible (180 kJ/mol)<sup>120</sup> et la température du milieu (60 ou 70 °C) entraîne alors une rupture homolytique comme illustré par la Figure 40. La formation de ces radicaux dans le milieu réactionnel est sans doute à l'origine de la dépolymérisation du réseau.

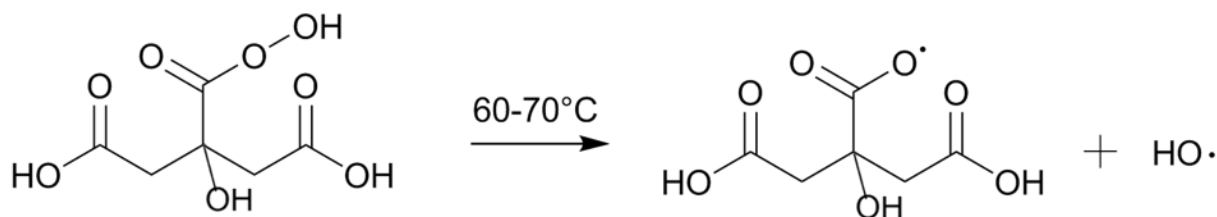


Figure 40. Scission homolytique de l'acide percitrique

Ernauld<sup>120</sup> a réalisé une synthèse des différents produits formés lors de l'oxydation des matrices polyépoxy, qui dépendent fortement du site attaqué : soit en alpha de l'atome d'azote<sup>121-124</sup> ou en position alpha et beta des alcools secondaires du réseau<sup>123-128</sup>.

En se basant sur le travail de Das *et al.*<sup>2</sup> et les produits formés observés sur les spectres infrarouge, le mécanisme de dépolymérisation Figure 41 est proposé.

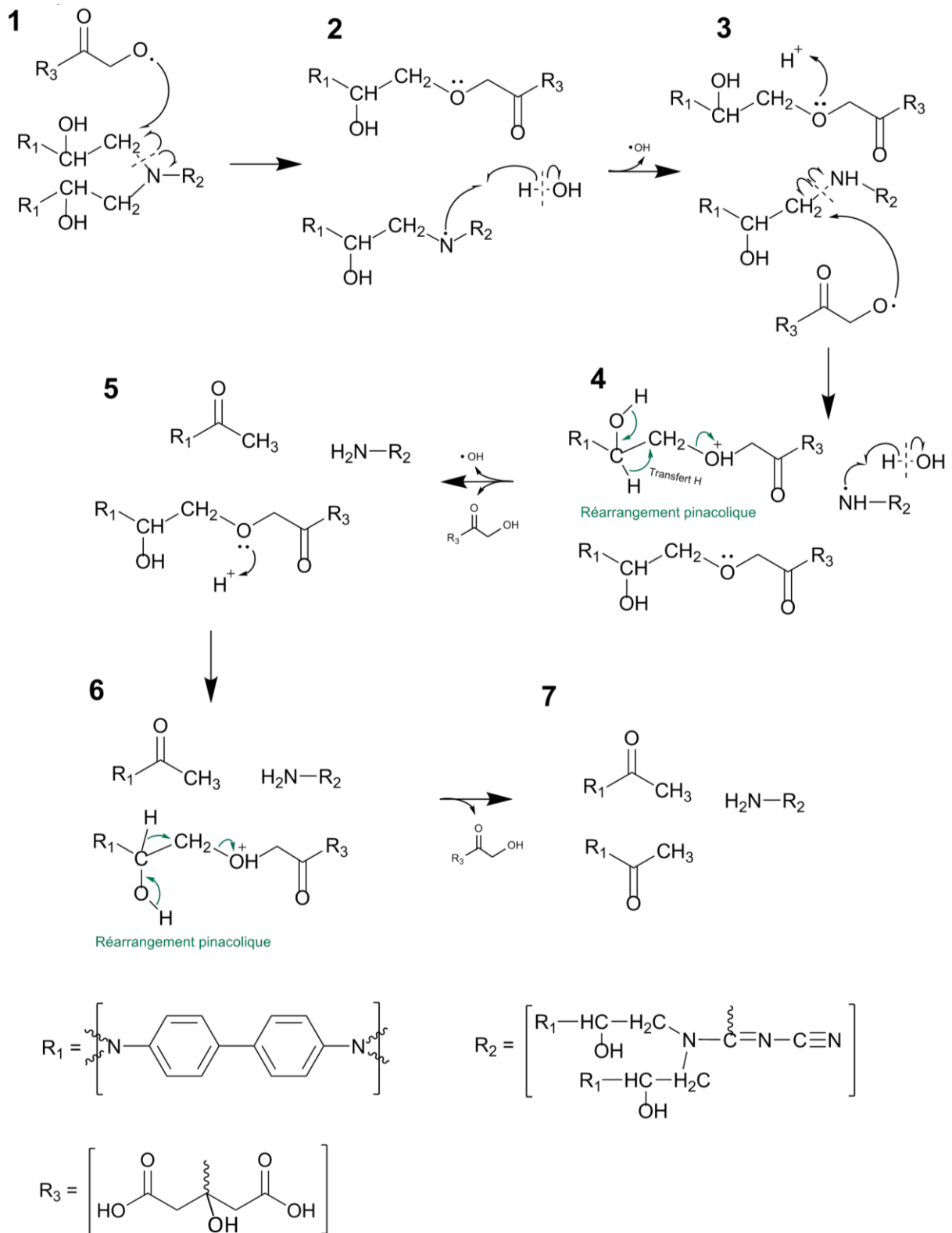


Figure 41. Proposition de mécanisme d'oxydation du réseau polyépoxy TGDDM/DICY

## 2. Etude du mécanisme de dépolymérisation

---

Initialement, le groupement alcoyle porté par l'acide percitrique attaque un des atomes d'hydrogène porté par un carbone en alpha de l'amine tertiaire, entraînant la rupture de la liaison C-N. La fonction éther est alors protonée dans le milieu acide (étape 3) et peut donner lieu à un réarrangement de type pinacolique (étape 4). La molécule se scinde en deux parties car l'oxygène de la liaison éther récupère son doublet d'électron, régénérant ainsi l'acide percitrique (partie portant la fonction carbonyle). Cette scission entraîne la formation d'un carbocation primaire, qui par, sa faible stabilité subit un réarrangement de type pinacolique.

La protonation de l'amine radicalaire dans l'étape 2 et 4 conduit à la formation de liaisons N-H visible sur les différents spectres infrarouge (Figure 38.b,  $3450\text{cm}^{-1}$ ). Le groupement  $\text{CH}_2$  en position alpha de l'atome d'azote a le même environnement chimique que le groupement oxydé dans l'étape 1, il est alors attaqué à son tour par un groupement alcoyle et mène, après un réarrangement type pinacolique comme décrit ci-dessus, au même produit final.

Il est vrai que la complexité chimique des réseaux polyépoxy offre une multitude de voies possibles dans le cadre d'une dépolymérisation par oxydation. Les différents sites réactionnels peuvent avoir une réactivité différente en fonction de leur environnement chimique. Le mécanisme proposé ci-dessus propose une voie possible lors de la dépolymérisation des réseaux époxy-amine qui peut être en compétition avec certains des autres mécanismes décrits dans la littérature. Le temps de réaction, la température, le pH ou encore l'agitation font partie des paramètres expérimentaux qui peuvent entraîner des degrés d'oxydation différents des produits en fin de réaction. Les mécanismes étudiés ici se cantonnent au réseau modèle TGDDM / DICY. Dans le cas de composites industriels comme la référence CFRP étudiée dans ces travaux de recherche, l'environnement chimique se complexifie encore avec le mélange de deux prépolymères, deux durcisseurs et la présence d'éléments de formulation comme certains thermoplastiques. Une étude analytique complète des produits en fin de réaction ne semble pas pertinente car quand bien même cela aboutirait à un référencement détaillé de tous les produits de dégradation, des étapes supplémentaires de purification seraient nécessaires pour extraire les produits. Au vu de la complexité des réseaux étudiés, ces étapes peuvent être coûteuses et complexes à mettre en œuvre et leur rentabilité incertaine. De plus, dans le cadre d'une démarche d'industrialisation du procédé, chaque réseau époxy-amine différent entraînerait la formation de produits spécifiques qui demanderaient des étapes de purification adaptées. La valorisation des produits de dégradation sur des fonctions communes aux différents réseaux comme la formation de liaisons N-H doit être privilégiée.

### 3. Recyclage et réutilisation

#### 3.1. Recyclage des constituants

Dans une démarche de chimie « verte » et « renouvelable », plusieurs aspects doivent être pris en compte comme la toxicité (humaine et environnementale) des produits et des réactifs, le caractère renouvelable, la consommation énergétique ou encore la recyclabilité des constituants utilisés au cours du procédé. Le milieu réactionnel peut être recyclé de deux façons : par une réutilisation directe de la solution en immergeant un nouvel échantillon dans le milieu (Figure 32) à chaque fin de cycle de recyclage du composite, ou par une séparation des différents réactifs et solvants qui peuvent ensuite être réutilisés dans le même procédé ou revalorisés. Comme détaillé dans le paragraphe 1.3 de ce chapitre, la réutilisation directe du milieu réactionnel par ajout successif d'un nouvel échantillon sans modification de la solution oxydante, entraîne une diminution de l'efficacité et après 8 jours, le taux de dégradation de la matrice (TDM) est inférieur à 75 %. Une des raisons probables de la perte en réactivité au cours du temps est la diminution de la concentration en réactif  $H_2O_2$ , qui est consommé pendant la réaction ou dismuté par les impuretés de la solution, et la modification des propriétés chimiques du milieu par dissolution des produits de dégradation des matrices. Pour pallier ce phénomène, du peroxyde d'hydrogène peut être ajouté chaque 24 heures mais celui-ci étant composé à 70 % en masse d'eau, le système sera progressivement dilué ce qui entrainera une diminution de la réactivité.

Pour un recyclage efficace du milieu réactionnel, le solvant qui représente  $2/3$  du volume de la solution doit être séparé de la phase aqueuse et du catalyseur. La première étape de séparation entre la phase organique et la phase aqueuse peut être réalisée grâce à la propriété thermomorphe du couple carbonate de propylène (CP) / eau ou CP / peroxyde d'hydrogène.

Les systèmes thermomorphes multiphasés sont un mélange d'au moins deux solvants dont la miscibilité est très dépendante de la température. Dans la majorité des cas, les solutions sont constituées de phases distinctes à basse température et d'un mélange homogène et monophasique à haute température. La température de passage d'un système multiphasique à un système monophasique est appelée température de miscibilité (switch temperature) (Figure 42).

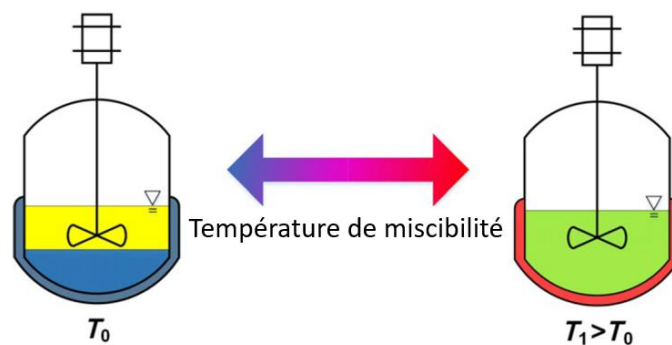


Figure 42. Principe de fonctionnement des systèmes thermomorphes<sup>129</sup>

Les systèmes thermomorphes sont majoritairement utilisés pour la récupération et la réutilisation de catalyseurs métalliques (métaux de transition)<sup>130–132</sup>. La réaction catalysée peut ainsi se faire dans un milieu homogène et monophasique et le catalyseur peut ensuite être récupéré par séparation de phases et extraction liquide-liquide<sup>129</sup>.

La température de switch du couple Eau / CP dépend de la fraction massique du mélange. La Figure 43 représente le diagramme de phase obtenu expérimentalement.

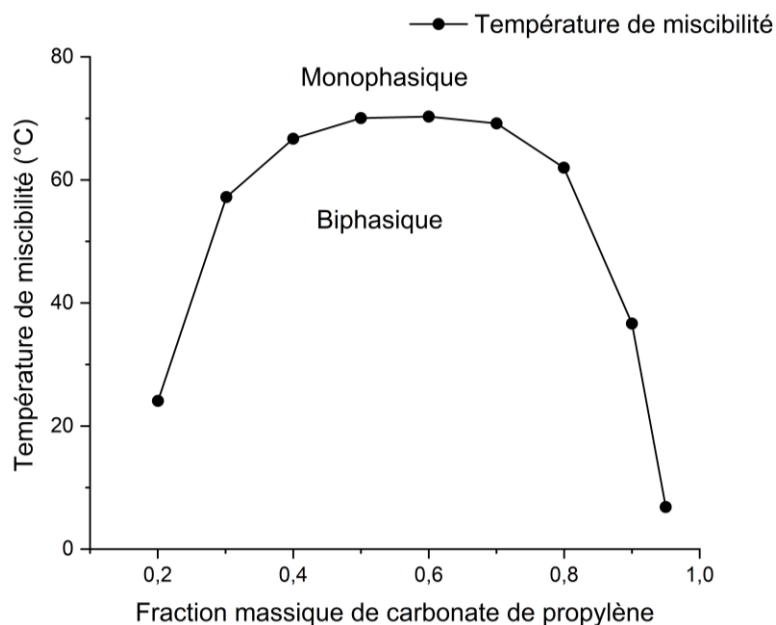


Figure 43. Diagramme de phase du système thermomorphe eau / carbonate de propylène

### **Chapitre 3 : Elaboration d'un procédé de recyclage de composites fibres de carbone / matrices polyépoxy amine**

---

Ainsi, dans un mélange binaire composé à 80 % m d'eau et 20 % m de CP, la température de miscibilité est supérieure à 24 °C et dans un mélange 50 % m d'eau et 50 % m de CP, la température de miscibilité est supérieure à 70 °C.

Dans le milieu réactionnel S7, la phase aqueuse n'est pas seulement constituée d'eau mais également de peroxyde d'hydrogène et d'acide citrique solubilisé. En effet, l'acide citrique est insoluble dans le carbonate de propylène, il est donc solubilisé dans la phase aqueuse. Dans ces conditions, le mélange est miscible à température ambiante et aux températures de réaction (60 et 70 °C).

Pour exploiter la propriété thermomorphe du mélange, un volume d'eau équivalent à 2/3 du volume initial est ajouté dans le milieu réactionnel en fin de réaction. Cette étape permet d'augmenter la température de miscibilité en diminuant la fraction massique de carbonate de propylène. Le système se sépare alors en deux phases : une phase organique contenant le carbonate de propylène ainsi que les produits de dégradation solubilisés (matrice dépolymérisée) et une phase aqueuse qui comprend le peroxyde d'hydrogène qui n'a pas réagi, l'eau et l'acide citrique. Il existe un coefficient de partage entre la phase organique et la phase aqueuse ; une analyse par la méthode de Karl Fischer a permis de mesurer la teneur en eau résiduelle dans la phase organique. Cette dernière est de 5,74 % ± 0,04 %, ce qui indique une bonne séparation de phase.

Les différents constituants du milieu réactionnel peuvent ensuite être séparés pour être recyclés. La phase organique peut être distillée pour récupérer le carbonate de propylène. Une analyse RMN a été réalisée entre le carbonate initial et celui récupéré par distillation pour vérifier que le solvant ne subissait aucune modification chimique. Comme le montre la Figure 44, le carbonate post-distillation a été purifié mais sa structure chimique est inchangée ce qui signifie que ce dernier peut être réutilisé comme solvant dans la même application. Un bilan massique a montré que plus de 95 % m de carbonate de propylène peut être récupéré par cycle de recyclage.

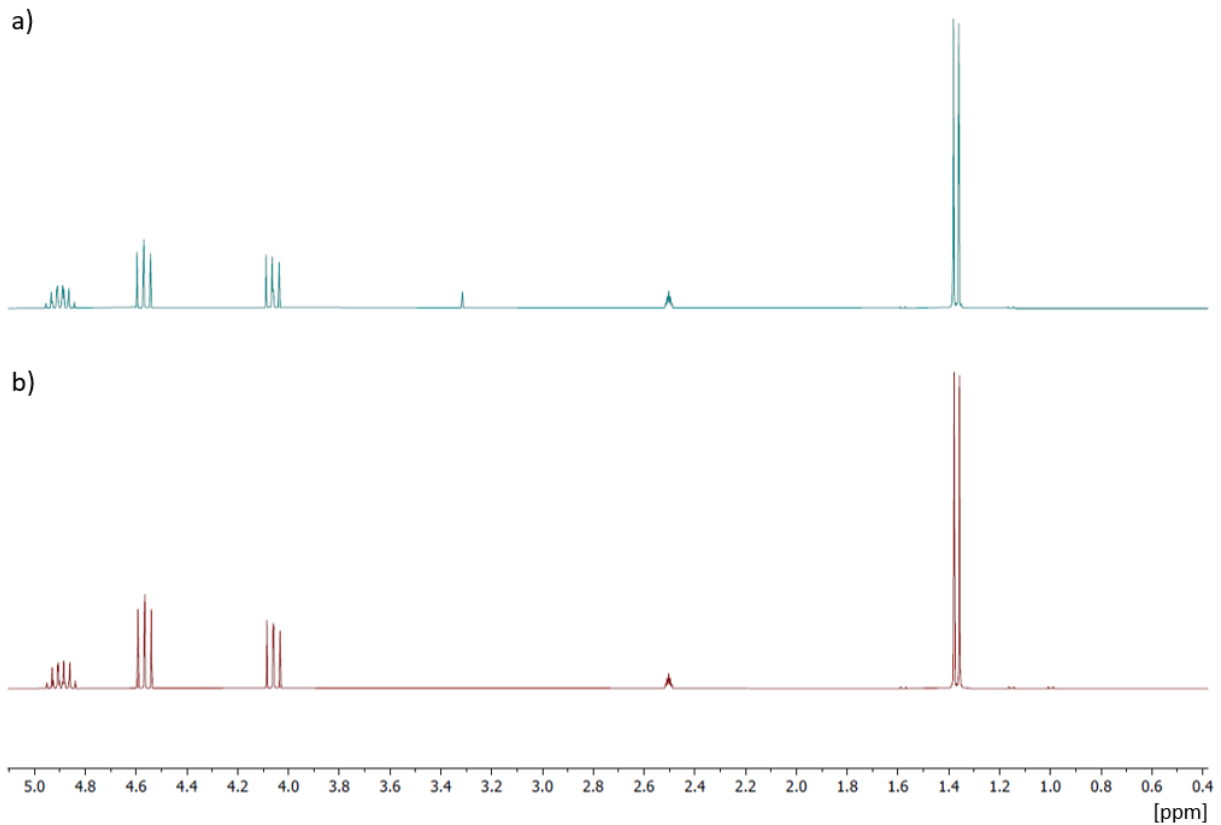


Figure 44. Spectre RMN proton du carbonate de propylène a) initial b) après distillation

Dans la phase aqueuse, l'acide citrique peut être récupéré par évaporation de l'eau, ou par précipitation par ajout de carbonate de calcium.

Le schéma de la Figure 45 récapitule les différentes étapes du procédé de recyclage pour un échantillon de composite industriel CFRP.



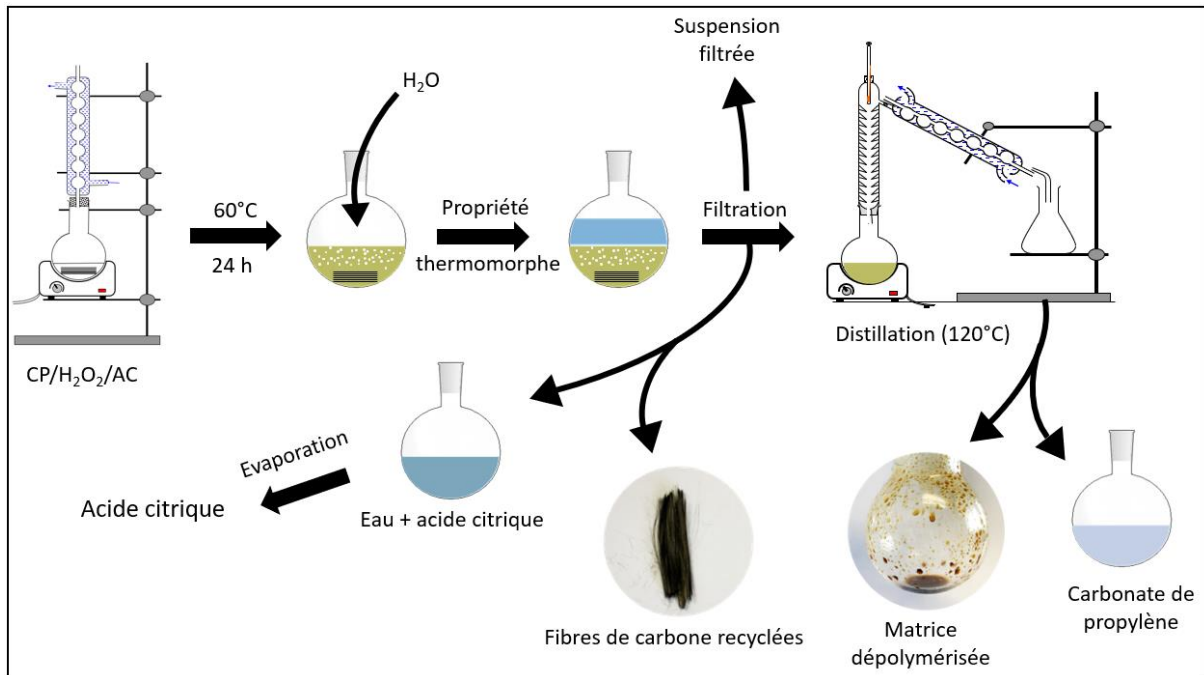


Figure 45. Schéma récapitulatif du procédé de recyclage d'un échantillon composite CFRP

### 3.2. Réutilisation des résidus

Dans les composites hautes performances, la proportion massique de la matrice polyépoxy par rapport aux fibres de carbone est comprise entre 30 et 35 %. La revalorisation des produits dépolymérisés est importante pour éviter une trop grande part de déchet ultime en fin de procédé. La sélectivité de la réaction d'oxydation développée dans ces travaux permet de conserver l'aromaticité des chaînes polymères et la structure des durcisseurs. La rupture sélective des liaisons C-N et la formation de liaisons NH entraîne l'apparition de sites réactifs. Ces sites réactifs peuvent par exemple réagir de nouveau avec des fonctions époxy pour former des réseaux thermodurcissables. Des études préliminaires ont montré que le mélange de la matrice polyépoxy oxydée post-distillation, provenant du composite industriel, avec un prépolymère Diglycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA) forme, après réticulation, un réseau thermodur. Ce résultat confirme l'apparition de sites réactifs dans les produits dépolymérisés mais les fonctions époxy peuvent également réagir avec d'autres fonctions comme les fonctions alcool par exemple.

La réutilisation de la matrice oxydée comme durcisseur pour la production de nouvelles matrices polyépoxy est une des voies potentielles de revalorisation. Des étapes de purification et d'identification supplémentaires seraient nécessaires pour une réutilisation de certains des composés dans d'autres secteurs de l'industrie chimique.

### 4. Discussion

Dans ce premier chapitre, la formulation d'un système réactif par oxydation des matrices polyépoxy pour le recyclage des fibres de carbone a été développé et optimisé à l'aide d'une méthodologie QSPR. Les travaux d'optimisation ont été réalisés à partir de composites industriels et de matrices modèles. Les essais réalisés sur des préimprégnés industriels ont été réalisés avec des composites monoplis, d'une épaisseur de 0,125 mm. Dans les applications industrielles, les pièces réalisées en composite renforcé de fibres de carbone continues sont majoritairement constituées de plusieurs plis avec des orientations différentes. Pour le recyclage de pièces structurales industrielles, le système réactif doit également fonctionner sur des composites multiplis. Un échantillon composé de 8 plis de même orientation a été immergé dans un système réactionnel ayant la composition du système S7 (Tableau 12) à 70 °C pendant 24 heures. Le TDM moyen est de  $63 \pm 2$  %, ce qui indique que la réaction de dégradation fonctionne toujours mais la cinétique est ralentie. L'épaisseur de l'échantillon étant plus importante, la diffusion des réactifs dans la matrice est plus lente. Ce résultat indique que des échantillons d'épaisseur plus grande peuvent être recyclés mais le temps de réaction augmentera. Certains paramètres expérimentaux peuvent diminuer le temps de réaction sur des composites multiplis comme l'élévation de la température ou l'agitation du milieu réactionnel. Ce dernier paramètre a l'inconvénient de provoquer l'enchevêtrement des fibres de carbone ce qui peut compliquer leur réutilisation.

D'une manière générale, l'alignement des fibres de carbone recyclées est une étape importante pour une valorisation optimale des renforts et fait l'objet de nombreuses études. Différentes méthodes, par voie sèche ou humide permettent le réalignement des fibres de carbone recyclées<sup>133-136</sup>. En effet, le recyclage des renforts fibreux présente plus d'intérêt lorsque les fibres recyclées sont des fibres continues alignées<sup>137</sup>. En plus de la capacité à recycler une grande partie des produits utilisés dans le milieu réactionnel, l'intérêt du procédé développé dans ces travaux de recherche réside également dans la capacité à conserver une longueur de fibre, qui n'est limitée que par la taille du réacteur.



# Chapitre 4 : Etude de la fibre de carbone recyclée

---

Ce chapitre a pour objectif d'étudier la fibre de carbone recyclée pour vérifier si son intégrité physico-chimique est conservée vis-à-vis de la fibre industrielle initiale. Cet état initial est défini par les fibres en sortie de filière après ensimage. La spécificité du procédé est de préserver la continuité des fibres et leurs performances mécaniques.

Dans une première étape, une analyse par microscopie électronique à balayage est menée pour étudier les différents systèmes oxydants qui permettent de récupérer les fibres intègres tout en minimisant la quantité de matière en surface. Dans certaines conditions expérimentales, un dépôt apparaît sur les renforts durant le procédé de recyclage. Ce dépôt a été analysé pour comprendre les paramètres qui influent sur sa structure, sa composition élémentaire et sa provenance.

La deuxième partie est consacrée à l'analyse par spectrométrie XPS des fibres initiales et des fibres recyclées ne présentant pas de dépôt. L'objectif est de s'assurer que la réaction d'oxydation utilisée lors du recyclage du composite ne modifie pas l'environnement chimique en surface des fibres.

Dans la troisième partie, le comportement mécanique des fibres en traction a été analysé. Les fibres recyclées ont été comparées aux fibres initiales.

## 1. Etude de la matière résiduelle en surface de la fibre de carbone recyclée

### 1.1. Observation par microscopie électronique à balayage

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de donner une évaluation quantitative de la quantité de matrice restant en surface des fibres (mesure du TDM, Tableau 12). Cette technique, associée à l'imagerie par microscope électronique à balayage (MEB) permet d'avoir une évaluation complète de l'état de surface des fibres de carbone recyclées. Les fibres sont considérées comme « propres » lorsque leur état de surface est identique à celui des fibres initiales désensimées. Comme la réaction d'oxydation dépolymérise la matrice et la désolidarise de la fibre, l'ensimage devrait également être éliminé. La Figure 46.A montre les

fibres de carbone initiales et la Figure 46.B les fibres de carbone désensimées par solubilisation des oligomères dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) pendant 24 heures à 25 °C. Le DMSO permet un désensimage efficace puisque la majorité des oligomères époxy qui constituent l'ensimage ont disparu. Ces fibres peuvent être considérées comme la référence.

La Figure 46.C représente les fibres recyclées du CFRP par le milieu réactionnel ayant les proportions du système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (90 °C, 24h). Cette observation confirme un manque d'efficacité du système sans catalyseur, car une proportion significative de matrice est présente sur les fibres. Dans le cas de l'image 1.D, dont les fibres issues du CFRP ont été dégradées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AT, la quantité de matière sur les fibres ne semble pas homogène mais est plus importante que celle visible sur les fibres recyclées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC, image 1.F. Ce résultat est cohérent avec les analyses thermogravimétriques où le taux de dégradation de la matrice (TDM) est plus important dans le cas d'une oxydation par catalyse de l'acide citrique que par catalyse de l'acide tartrique.

L'image 1.E montre les renforts fibreux du CFRP après 24 heures à 70 °C dans le milieu basique du système (CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH). Des résidus de polymères sont toujours présents sur la fibre mais le pH élevé de la solution ne modifie pas l'état de surface qui reste similaire à celui des fibres initiales.

## 1. Etude de la matière résiduelle en surface de la fibre de carbone recyclée

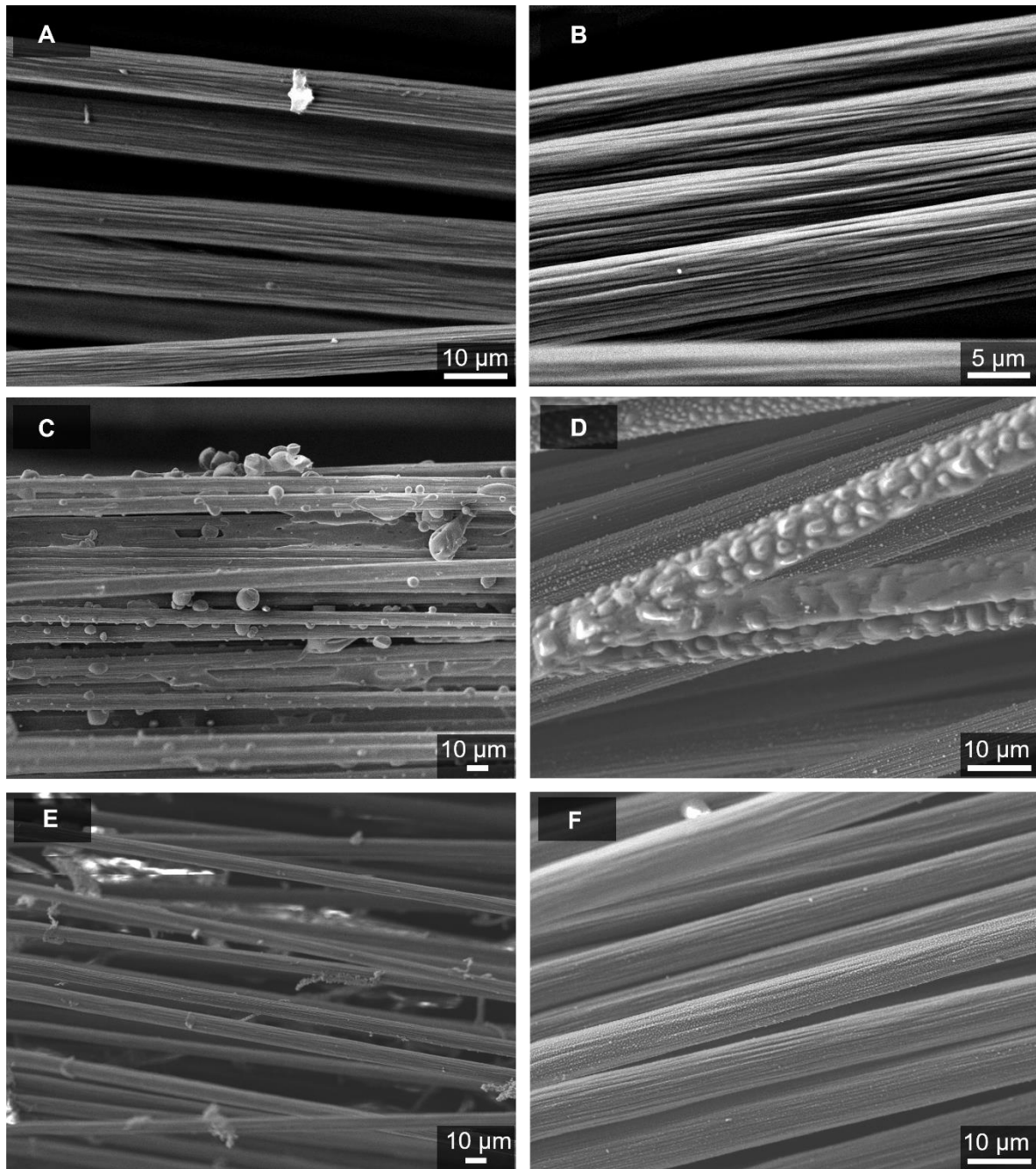


Figure 46. Images MEB des fibres de carbone A) initiales B) désensimées par DMSO C) recyclées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durant 24 h à 90 °C D) recyclées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH E) recyclées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AT F) recyclées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC

Les résultats déduits des images MEB confirment que les fibres oxydées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC sont celles dont l'état de surface est le plus proche des fibres initiales. L'aspect des résidus de polymères observés sur les images 1.D et Figure 46.F montre l'existence de particules sphériques correspondant à un dépôt. La partie suivante a pour objectif d'analyser la matière organique déposée sur la fibre pour en définir sa provenance.

### 1.2. Analyse du dépôt en surface

#### 1.2.1. Influence des paramètres opératoires

##### 1.2.1.1. Influence de la température

La Figure 47 montre l'évolution du dépôt après oxydation par le système durant 24 heures en fonction de la température. A 60 °C, aucun dépôt n'est visible sur la fibre qui est complètement propre (Figure 47.B). A 90 °C (image Figure 47.D), les particules se sont agrégées et forment des nodules de tailles comprises entre 1 et 5 µm de diamètre. L'étalement est plus faible que pour les particules déposées à 70 °C (Figure 47.C). Ces différents éléments indiquent une modification chimique qui peut provenir de la surface de la fibre ou d'une oxydation des particules en suspension modifiant ainsi leur comportement et leur affinité avec la surface des fibres.

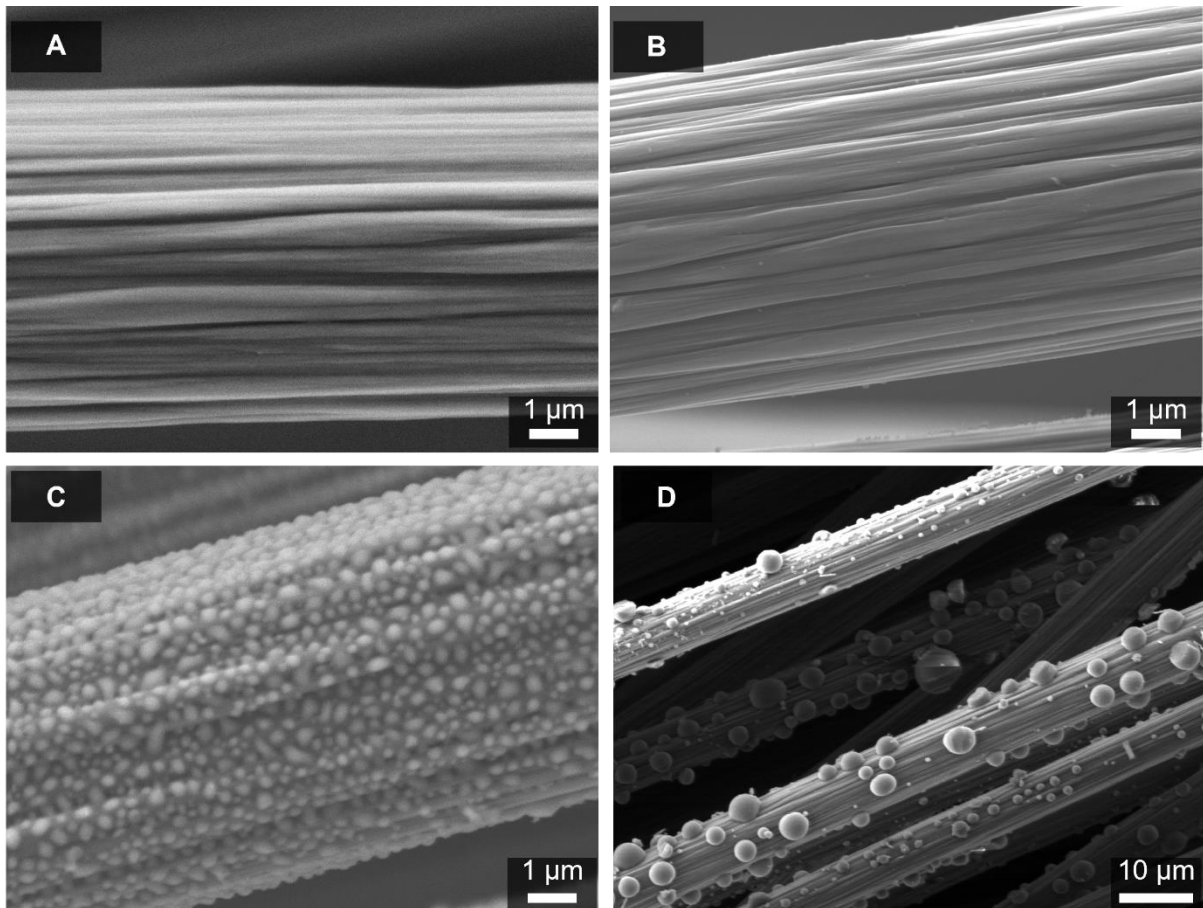


Figure 47. Images MEB A) fibres initiales désensimées par DMSO. Fibres recyclées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC 24h B) à 60 °C, C) à 70 °C D) à 90 °C

### 1.2.1.2. Influence du temps de réaction

La Figure 48 montre l'évolution de la surface des fibres recyclées dans les proportions du système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC pendant 15 heures (Figure 48.B), 18 heures (Figure 48.C) et 24 heures (Figure 48.D) à 70 °C. Il apparaît qu'après 15 heures d'oxydation, la surface de la fibre est complètement propre et a le même état de surface qu'une fibre initiale désensimée. Après 18 heures, un dépôt de matière commence à apparaître sur la fibre et s'accroît avec l'augmentation du temps de réaction. La quantité de matière déposée augmente mais la taille des particules croît également. Après 24 heures, la quasi-totalité de la surface est recouverte par la matière organique initialement en suspension. L'étalement entre la fibre et les particules est important, ce qui indique une bonne compatibilité à l'interface.



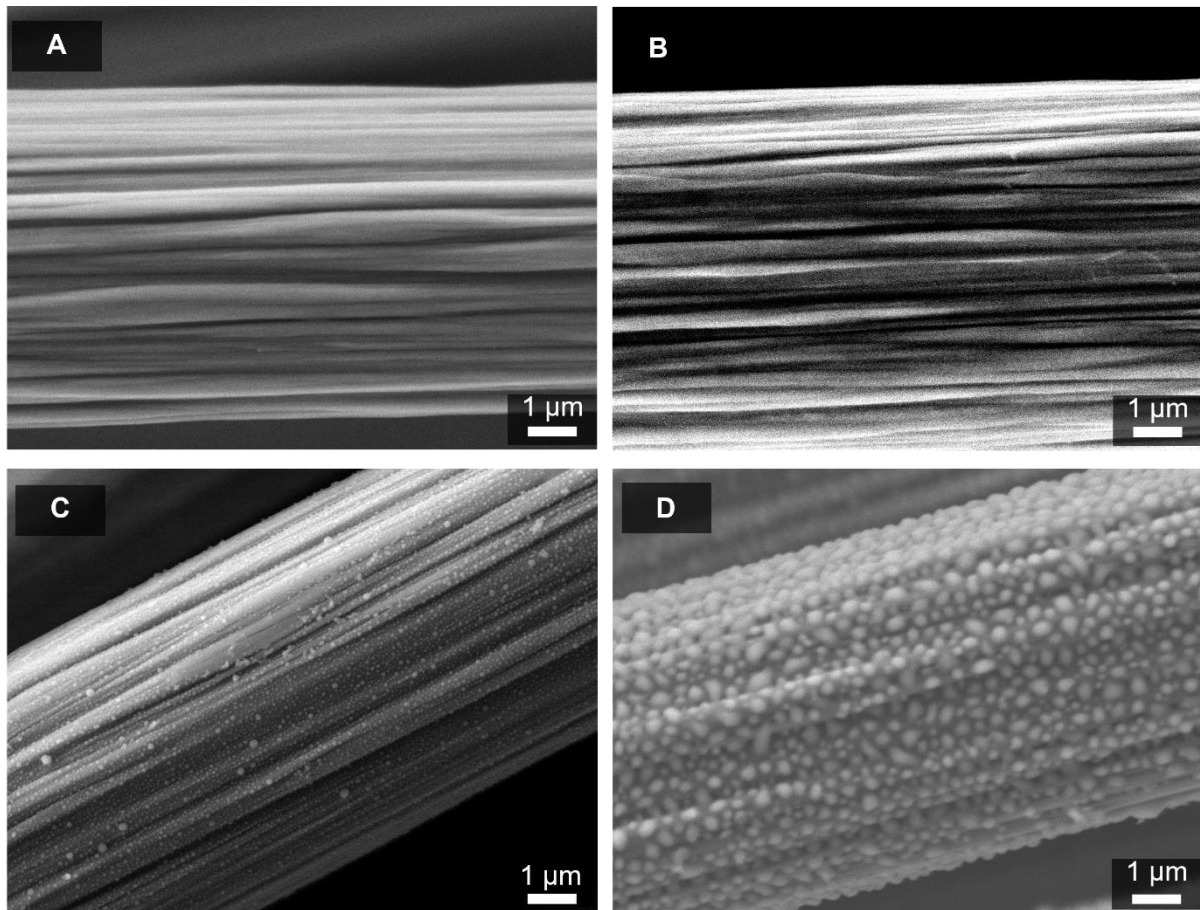


Figure 48. Images MEB des fibres A) initiales désensimées par DMSO. Fibres recyclées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC à 70 °C B), 15h C) 18h D) 24h

### 1.2.2. Origine du dépôt

Pour vérifier s'il s'agit d'un dépôt en surface des fibres de carbone ou un résidu de matrice polyépoxy non dégradé, un échantillon de CFRP a été dégradé à 70 °C dans le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC qui se trouble au cours de la réaction. Après 24 heures, les fibres recyclées ont été extraites du milieu par filtration. Une mèche de fibres de carbone initiale ensimée (Figure 49.A) a été déposée dans le milieu filtré pendant 24 heures supplémentaires à 70 °C (Figure 49.B). On observe un dépôt de matière sur les fibres qui provient de la suspension du milieu réactionnel.

Cette observation permet d'affirmer que la matière qui se dépose sur la fibre est issue de la suspension formée lors la dégradation de la matrice.

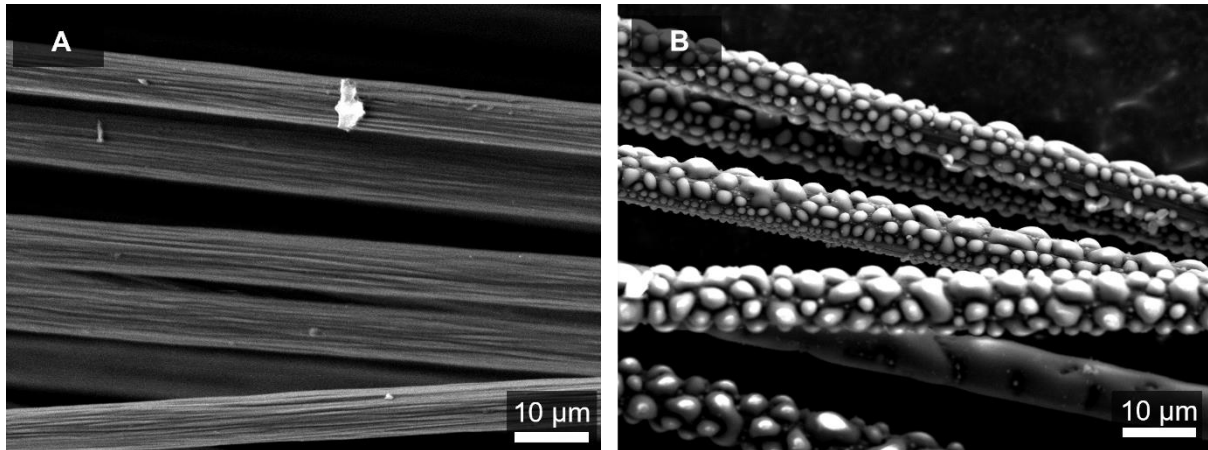


Figure 49. Images MEB du dépôt de la suspension sur les fibres de carbone : A) fibres initiales B) fibres déposées 24h dans le milieu CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC après un premier recyclage de 24h

### 1.2.3. Composition élémentaire du dépôt

Une analyse au MEB réalisée par spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDS) a permis d'établir la composition élémentaire du dépôt sur les fibres recyclées (Tableau 16). L'analyse a été réalisée dans les conditions expérimentales permettant de maximiser la quantité de matière déposée. Ainsi, des fibres provenant d'un échantillon de CFRP ont été recyclées pendant 24 heures à 90 °C (Figure 47.D).

Tableau 16. Composition élémentaire du dépôt sur les fibres de carbone

	C (%m)	O (%m)	S (%m)
Dépôt	72 ± 1	17 ± 2	12 ± 1

L'analyse élémentaire du dépôt fait apparaître une concentration importante de soufre, indiquant la présence d'un ingrédient soufré mais l'absence d'azote confirme qu'il s'agit du polyéthersulfone (PES) et non pas du DDS. L'élément de formulation utilisé pour augmenter la ductilité du composite CFRP est un PES modifié. Généralement, le PES est hydroxylé en extrémité de chaîne afin d'augmenter la compatibilité avec la matrice. La masse théorique de soufre dans un motif de PES est d'environ 14 %.

D'après ces résultats, le dépôt sur les fibres de carbone est le PES modifié qui précipite au cours de la réaction lorsqu'il est libéré dans le milieu.

Le PES peut être oxydé, notamment au niveau des fonctions alcool en extrémité de chaînes, ce qui va modifier sa structure chimique. Cette modification du PES pourrait expliquer la différence de comportement du dépôt observé en surface des fibres, et qui dépend du temps de réaction mais également de sa température.

## 2. Analyse élémentaire fonctionnelle de la surface de la fibre de carbone par spectrométrie XPS

D'après les analyses réalisées au MEB, les fibres de carbone recyclées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC à 60 °C et 70 °C ne présentent pas de modification significative de l'état de surface. D'une manière générale, les fibres de carbone sont inertes vis-à-vis de la majorité des agents chimiques à température ambiante. A partir de 400 °C, elles peuvent cependant être attaquées par l'oxygène de l'air<sup>29</sup>. Afin de conserver une bonne comptabilité fibre / matrice, il est important de vérifier que les systèmes oxydants utilisés ne modifient pas chimiquement la surface des fibres.

Des analyses par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont été réalisées sur les fibres seules (i.e. ensimées, désensimées par DMSO 10 minutes à 25 °C) et traitées par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC à 70 °C pendant 1 heure et pendant 24 heures ainsi que sur les fibres recyclées issues du composite CFRP.

### 2.1. Effet de l'oxydation sur les fibres initiales désensimées

La Figure 50 représente les spectres C1s des fibres ensimées et désensimées. Elle permet d'en déduire l'efficacité du protocole de désensimage. Le pic de basse énergie à 283,4 eV compensé par le Flood Gun de l'appareillage K-ALPHA correspond aux liaisons C-C de la partie isolante du matériau (14,8%) et donc à l'ensimage époxyde déposé sur les fibres. Dans le cas de la Figure 50.b, le spectre ne présente plus de phase isolante, confirmant la suppression de l'ensimage.

## 2. Analyse élémentaire fonctionnelle de la surface de la fibre de carbone par spectrométrie XPS

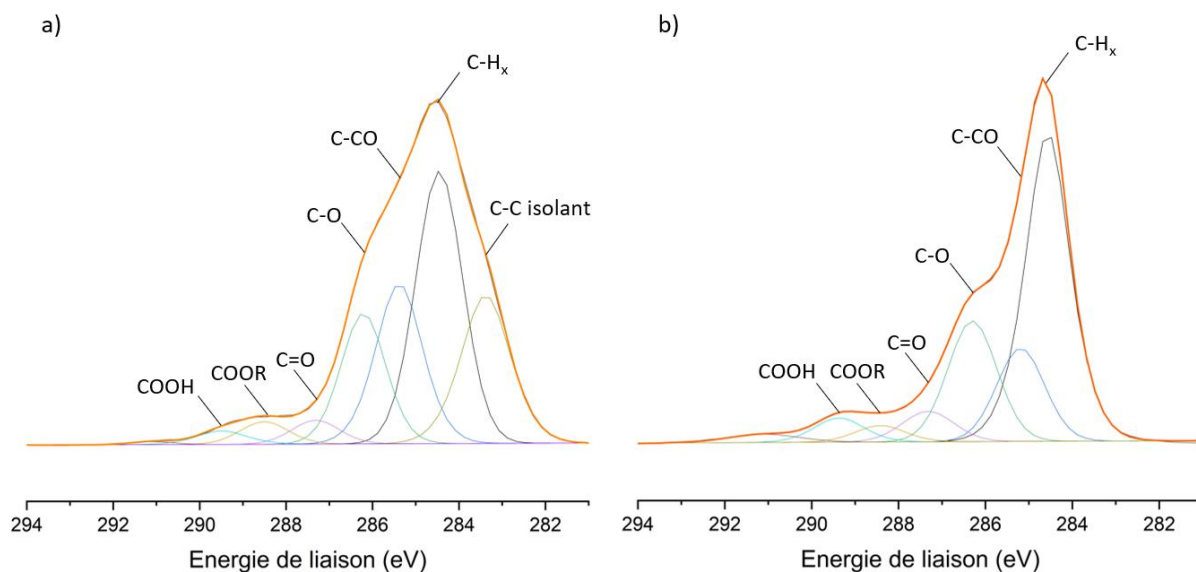


Figure 50. Spectres C1s de surface pour a) la fibre ensimée b) la fibre désensimée

Le Tableau 17 résume la proportion de certaines fonctions chimiques à la surface du matériau. Ces fonctions sont greffées lors de l'étape de traitement de surface du matériau. De ce fait, on retrouve des groupements C-O, C=O, COOR ou COOH sur la fibre de carbone initiale désensimée<sup>138</sup>.

Tableau 17. Proportions des composantes du carbone C1s en surface des fibres de carbone

(% at.)	$CH_x$ (284.6 eV)	C-CO (285.3 eV)	C-O (286.2 eV)	C=O (287.2 eV)	COOR (288.4 eV)	COOH (289.5 eV)
Fibres désensimées	39,6	12,2	16,3	4,3	2,2	3,4
Fibres traitées 1h	40,8	11,8	14	5,4	3,4	3,1
Fibre traitées 24h	40,9	14	10,4	4,7	4,4	2,9

Le ratio des fonctions alcool (C-O) par rapport à la somme des groupements esters (COOR) et acides carboxyliques (COOH) est de 2,9 pour la fibre désensimée, de 2,2 pour la fibre traitée 1 heure et de 1,4 pour la fibre traitée 24 heures. Cette donnée indique que la proportion de fonctions ester et acide carboxylique augmente par rapport aux fonctions alcool. Le degré d'oxydation des groupements fonctionnels greffés à la surface de la fibre augmente avec la durée de réaction.

Les groupements fonctionnels présents sont donc oxydés par le milieu réactionnel. Cependant, le ratio O/C reste stable et la diminution de la quantité de fonctions alcool indique qu'il n'y a pas de création de nouveaux groupements fonctionnels à la surface du matériau.

### 2.2. Effet de l'oxydation sur les fibres recyclées

La Figure 51 montre les spectres C1s des fibres initiales désensimées et des fibres recyclées dans le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC à 60 °C pendant 24 heures.

Le ratio des fonctions alcool par rapport aux groupements esters et acides carboxyliques est de 2,8 pour la fibre recyclée contre 2,9 pour la fibre initiale désensimée. Le degré d'oxydation est équivalent. La faible différence peut être expliquée par la matrice polyépoxy qui protège les fibres de carbone de l'oxydation. La surface des fibres est donc exposée moins longtemps au milieu réactionnel et son oxydation est plus modérée que dans le cas précédent. De plus, le rapport O/C de la fibre désensimée est de 0,196 contre 0,193 pour la fibre recyclée issue du composite. Ce rapport indique également qu'il n'y a pas d'oxydation significative de la fibre de carbone.

Sur la Figure 51.b le pic de basse énergie vers 283,4 eV a disparu ce qui indique que la totalité du polymère (matrice et ensimage) a été séparé de la fibre de carbone.

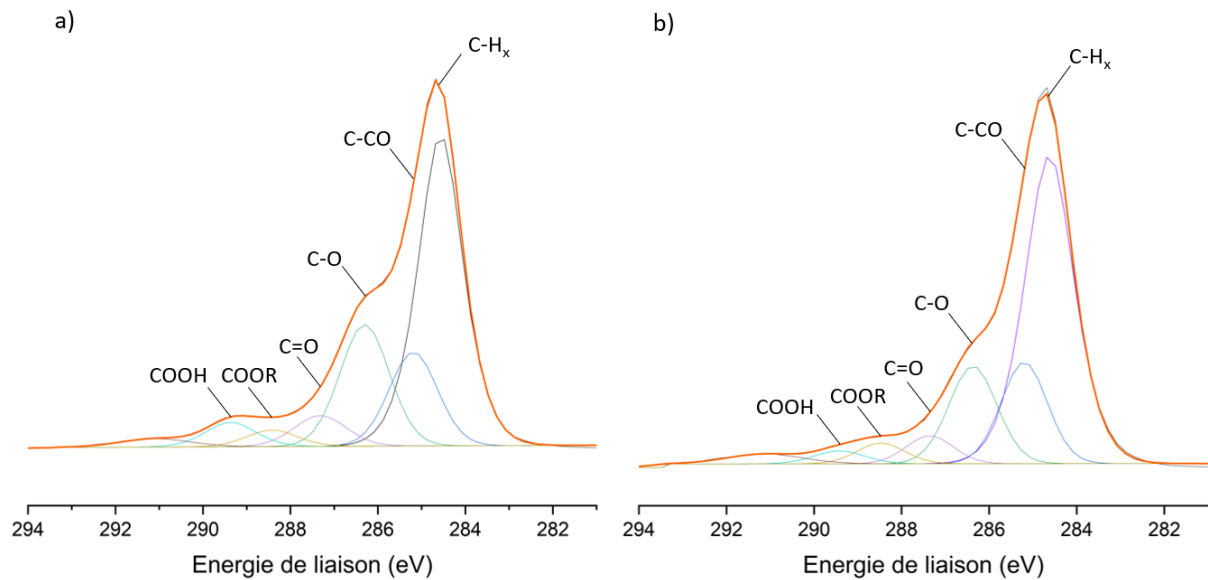


Figure 51. Spectres C1s de surface pour a) la fibre initiale désensimée, b) la fibre recyclée 24h dans CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC à 60 °C

De manière générale, les fibres de carbone restent inertes chimiquement en milieu oxydant car il n'y a pas de groupement fonctionnel supplémentaire greffé à la surface des fibres. Ceux déjà présents sont toutefois oxydés en esters et acides carboxyliques.

### 3. Comportement mécanique de la fibre de carbone

#### 3.1. Module de traction uniaxiale des fibres de carbone recyclées

Pour une valorisation optimale des fibres recyclées, il convient d'évaluer le comportement mécanique de la fibre pour s'assurer que le procédé de recyclage conserve l'intégrité des renforts fibreux. Des échantillons monoplis du CFRP de 5 mm de largeur ont été découpés puis oxydés par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC durant 24 heures à 60 °C. Pour conserver l'alignement des fibres, les extrémités de l'échantillon ont été protégées à l'aide d'un adhésif inerte au milieu réactionnel. Afin de diminuer la variabilité des résultats, la traction uniaxiale s'effectue sur l'ensemble de la mèche de fibres de carbone.

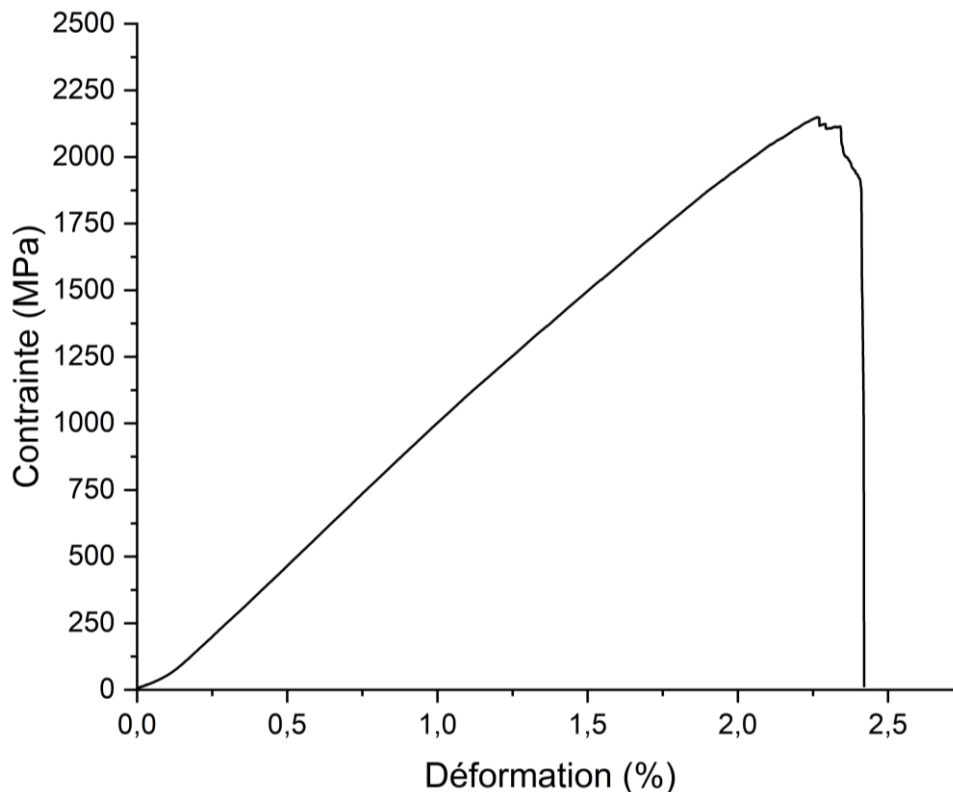


Figure 52. Courbe contrainte déformation typique de fibres de carbone recyclées avec CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC 24h à 60 °C

La Figure 52 montre une courbe contrainte / déformation typique obtenue avec la mèche recyclée. Les renforts présentent un comportement fragile avec une première zone non linéaire qui s'étend jusqu'à 0,2 % de déformation. Cette première zone est attribuée à la mise en place des fibres unitaires dans l'axe de traction.

On retrouve ensuite un domaine linéaire, caractéristique des mèches en fibres de carbone, dont le module d'Young peut être calculé. Sur un total de 20 échantillons, la moyenne calculée est de  $105 \pm 7$  GPa (Tableau 18). Il est intéressant de comparer cette valeur avec le module d'Young des fibres de carbone haute résistance « HR » qui est compris entre 230 et 250 GPa<sup>29</sup> pour une fibre unitaire. Une chute de module dans la mèche par rapport aux fibres unitaires constitutives n'est pas caractéristique des fibres de carbone : elle a été également observée avec des fibres naturelles<sup>139,140</sup>. Elle traduit le défaut d'alignement des fibres dans la mèche.

La dernière zone avant la rupture de la mèche de carbone, à partir de 2,2 % de déformation est liée à la rupture des premiers filaments. La section diminue, ce qui entraîne une diminution de la contrainte associée.

Pour vérifier si les propriétés mécaniques de la fibre ne sont pas détériorées au cours du procédé de recyclage, il convient de les comparer aux fibres initiales.

### 3.2. Comparaison fibre initiale / fibre recyclée

Le Tableau 18 résume les propriétés mécaniques de la fibre initiale ensimée, désensimée et issue du composite, recyclée par le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC pendant 24 heures à 60 °C. Les essais ont été réalisés sur 20 échantillons pour chaque type de fibre. Une légère baisse des propriétés est observée entre la fibre initiale et la fibre désensimée. Elle met en évidence l'une des propriétés de l'ensimage qui permet d'assurer une cohésion entre les fibres et une répartition des efforts.

La diminution du module d'Young entre la fibre désensimée et la fibre recyclée est d'environ 11 %. Cette légère chute du module d'Young est probablement due à la manipulation des fibres lors du procédé de recyclage.

Tableau 18. Comparaison des propriétés mécaniques entre la fibre initiale et la fibre désensimée

	Module d'Young (GPa)	Résistance mécanique à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
<i>Fibre initiale</i>	121 ± 9	1643 ± 123	1,7 ± 0,1
<i>Fibre initiale désensimée</i>	118 ± 9	1569 ± 168	1,5 ± 0,2
<i>Fibre recyclée</i>	105 ± 7	1870 ± 229	2,3 ± 0,1

La résistance mécanique à la rupture est 19 % plus élevée pour la fibre recyclée que pour la fibre désensimée et l'allongement à la rupture est également plus grand (Tableau 18). L'oxydation ménagée des fonctions chimiques présentes à la surface des fibres durant le procédé de recyclage peut augmenter les interactions physiques entre les fibres. Ces interactions pourraient être à l'origine de l'augmentation de la résistance mécanique à la rupture car la cohésion entre les filaments est optimisée.

#### 4. Discussion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que les fibres recyclées avec le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC pendant 24 heures à 60 °C sont complètement propres et que leur intégrité physique et mécanique est conservée. Les fibres de carbone sont inertes en milieu réactionnel oxydant mais les groupements fonctionnels présents sur la fibre peuvent toutefois être oxydés. Les analyses XPS ont également permis de conclure que la totalité de la matrice polyépoxy et l'ensimage pouvaient être séparés de la fibre de carbone. A la suite du procédé de recyclage, les mèches de carbone deviennent un ensemble de filaments. La cohésion entre ces filaments n'est plus assurée que par les liaisons physiques. Cependant, cette différence ne diminue pas d'une manière significative les propriétés de la fibre qui conserve un module d'Young de 105 ± 7 GPa et une résistance à la rupture supérieure à celle de la fibre initiale.

Le procédé de recyclage ainsi développé permet la récupération des fibres continues dont l'avantage certain se concrétise lorsque le renfort fibreux est introduit dans une nouvelle matrice polyépoxy.





---

# **Chapitre 5 : Etude du composite fibres de carbone recyclées / matrice polyépoxy biosourcée**

---

Ce dernier chapitre a pour objectif d'étudier le comportement de composites mis en œuvre à partir de fibres de carbone recyclées dans une matrice polyépoxy biosourcée.

Les composites réalisés à partir de fibres de carbone initiales et ensimées seront utilisés comme référence. Les fibres de carbone recyclées pourront ainsi être comparées à un renfort qui ne nécessite pas d'étape de traitement supplémentaire.

Dans la première partie, l'interface fibres / matrice des composites est observée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'évaluation de la continuité matière fibres / matrice permettra d'évaluer la compatibilité à l'interface.

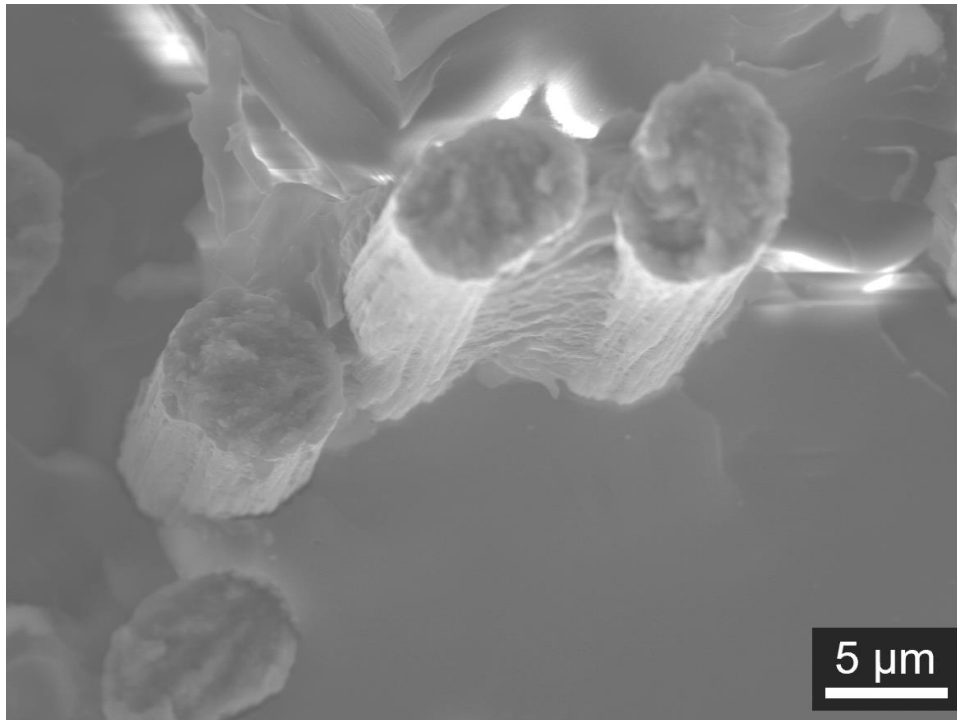
Dans la deuxième partie, l'Analyse Mécanique Dynamique (AMD) en cisaillement est utilisée pour préciser l'incidence de l'interface fibres / matrice sur le comportement mécanique.

La dernière partie présente une discussion sur les performances des composites avec fibres recyclées en utilisant comme référence les composites avec fibres initiales.

## **1. Observation en MEB de l'interface fibres / matrice**

### **1.1. Interface fibres de carbone initiales / matrice**

Les fibres de carbone initiales ensimées ont été introduites dans la matrice polyépoxy biosourcée afin d'obtenir une référence. Le faciès de rupture, obtenu par cryofracture dans l'azote liquide des composites préalablement mis en œuvre, a été observé par microscopie MEB. La Figure 53 montre l'interface fibres ensimées initiales / matrice polyépoxy biosourcée.



*Figure 53. Image MEB : interface fibres initiales / matrice polyépoxy biosourcée*

Les fibres de carbone sont très bien intégrées dans la matrice polyépoxy. Aucun vide n'est présent à l'interface ce qui traduit une très bonne compatibilité entre la fibre et la matrice. De plus, il n'y a pas de déchaussement important des fibres lors de la cryofracture. L'ensimage des fibres industrielles joue parfaitement son rôle du fait de sa compatibilité avec la matrice biosourcée choisie.

## 1.2. Interface fibres de carbone recyclées / matrice

La Figure 54 présente le faciès de rupture du composite fibres de carbone recyclées / matrice biosourcée. Les fibres recyclées ont été obtenues à partir du CFRP industriel, oxydé pendant 24 heures à 60 °C dans le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC. L'alignement des fibres est conservé grâce à l'utilisation d'un adhésif inerte au milieu réactionnel. Ce procédé permet d'obtenir des fibres complètement propres qui ont ensuite été mises en œuvre avec la matrice biosourcée (cf. chapitre 2). Les conditions opératoires de cryofracture sont les mêmes que dans le cas de la Figure 53.

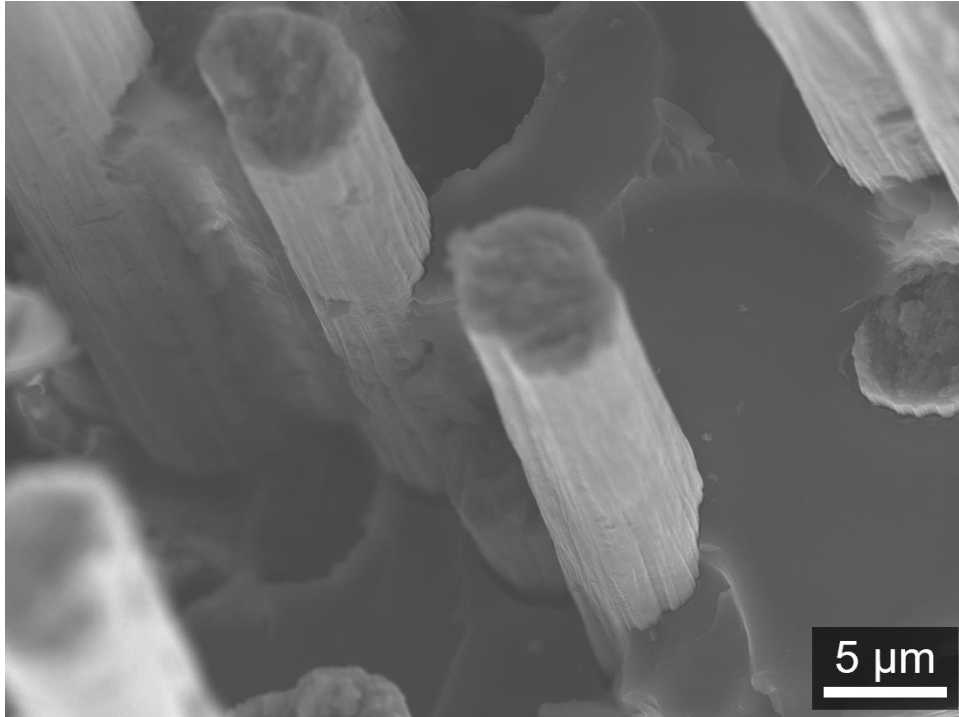


Figure 54. Image MEB : interface fibres recyclées / matrice polyépoxy biosourcée

On observe une continuité de la matière entre la fibre et la matrice, ce qui indique une bonne compatibilité à l'interface. La quantité de groupements polaires en surface des fibres est suffisante pour assurer la continuité avec la matrice. Cependant, elle n'est pas suffisante pour résister à la cryofracture : un déchaussement des fibres de carbone recyclées est observé contrairement au cas des fibres ensimées.

De manière générale, l'observation faite par microscopie électronique à balayage (Figure 54) montre qu'il n'y a pas de vide à l'interface fibre/matrice ce qui indiquerait malgré tout une compatibilité suffisante pour assurer une cohésion et des interactions physiques à l'interface.

### 1.3. Interface fibres de carbone partiellement recyclées / matrice

L'ensimage industriel utilisé sur les fibres de carbone est à base d'oligomères époxydes. L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'impact d'un recyclage partiel des fibres de carbone qui permettrait de laisser une faible quantité de matrice époxy non dégradée en surface des fibres. Le polymère partiellement oxydé pourrait alors jouer le rôle « d'ensimage ». Les fibres partiellement recyclées ont été obtenues en immergeant un échantillon de composite CFRP dans le milieu réactionnel (CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC) pendant 15 heures à 60 °C. L'ensimage moyen obtenu est de  $2,3 \pm 1,8$  % ce qui est proche de la quantité d'ensimage déposée initialement sur les fibres : 1%.

## Chapitre 5 : Etude du composite fibres de carbone recyclées / matrice polyépoxy biosourcée

---

La Figure 55 représente l'interface fibres partiellement recyclées / matrice biosourcée. La fibre est très bien intégrée dans la matrice et présente une continuité matière. Les images réalisées en microscopie ne permettent pas de déduire directement si la matrice non dégradée en surface permet une meilleure accroche de la fibre qu'avec un ensimage industriel. L'inclinaison du détecteur et la perspective peuvent être différentes entre les types échantillons.

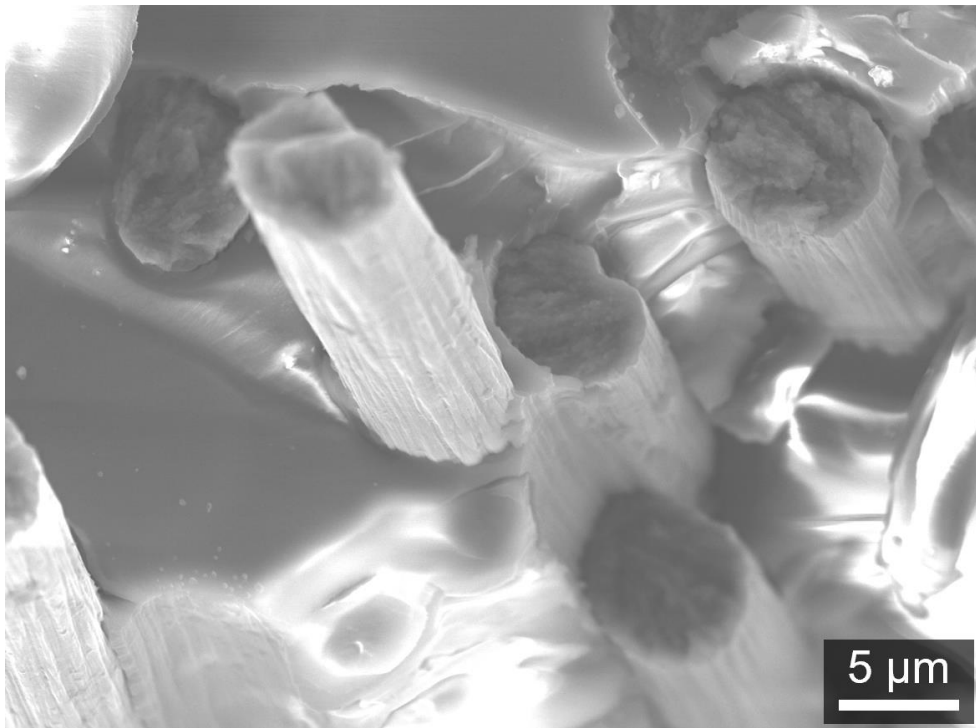


Figure 55. Image MEB : interface fibres partiellement recyclées / matrice polyépoxy biosourcée

### 2. Analyse du comportement mécanique en cisaillement

Le comportement mécanique en cisaillement de composites renforcés de fibres de carbone ensimées, partiellement recyclées et entièrement recyclées a été étudié. Dans tous les essais, la matrice utilisée est la matrice polyépoxy biosourcée FormuLITE. L'analyse mécanique dynamique en cisaillement permet de définir l'influence de l'interface fibres / matrice sur les phénomènes de relaxation thermomécaniques.

Les essais ont été réalisés sur des échantillons de 10 mm de largeur et d'une épaisseur comprise entre 0,3 et 0,5 mm. Le Tableau 19 résume la valeur moyenne du taux de renfort des

## 2. Analyse du comportement mécanique en cisaillement

différents composites étudiés. Les valeurs moyennes sont suffisamment proches pour que les résultats des analyses mécaniques puissent être comparés.

Tableau 19. Valeur moyenne du taux de renfort des composites étudiés par analyse mécanique dynamique

	<i>Composite fibres initiales ensimées</i>	<i>Composite fibres entièrement recyclées</i>	<i>Composite fibres partiellement recyclées</i>
<i>Valeur moyenne (%)</i>	24 ± 3	24 ± 4	26 ± 4

Les thermogrammes présentés ont été réalisés sur une plage de température comprise entre -130 °C et +150 °C et présentent le module mécanique conservatif  $G'(T)$  et le module dissipatif  $G''(T)$ . Afin d'éliminer la contribution de l'histoire thermique, deux balayages successifs sont effectués pour chacun des échantillons.

Les composites renforcés de fibres de carbone initiales et ensimées ont été mis en œuvre en utilisant les fibres d'une mèche de carbone industrielle de 3000 filaments avec ensimage époxyde.

### 2.1. Composites renforcés fibres de carbone initiales

La Figure 56 montre le thermogramme AMD des modules conservatif et dissipatif du composite fibres de carbone initiales / matrice polyépoxy.

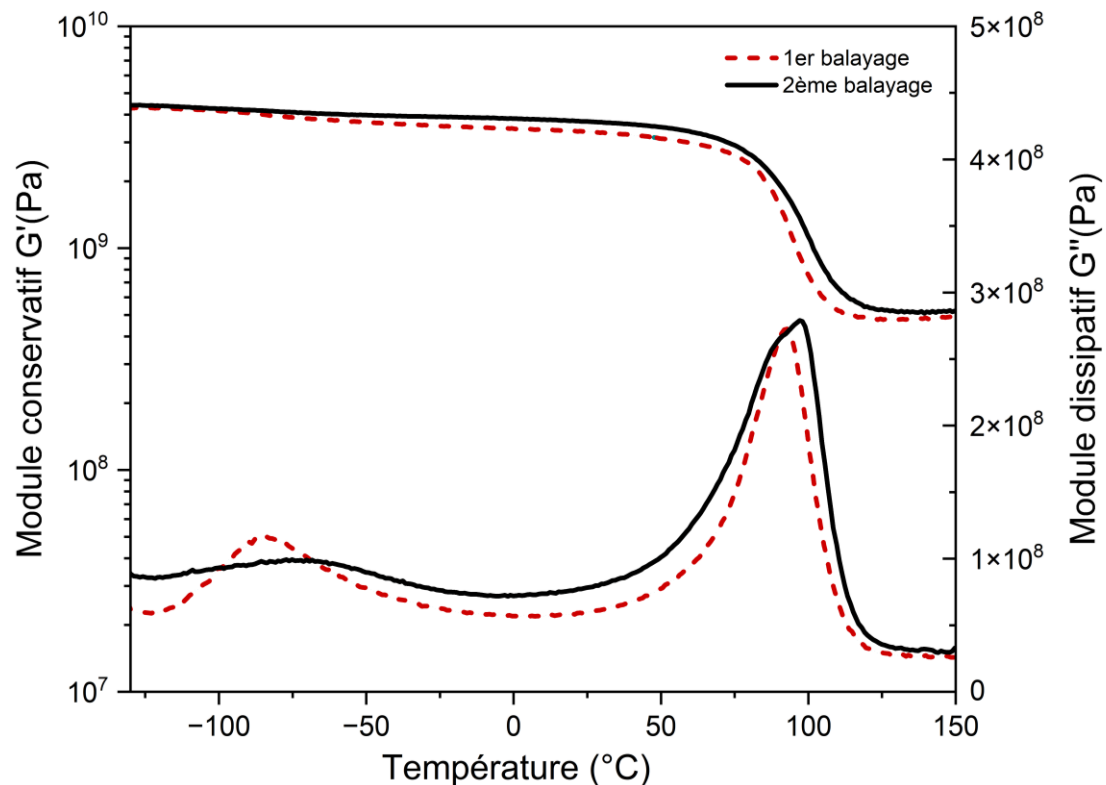


Figure 56. Thermogrammes AMD en cisaillement du composite fibres de carbone initiales / matrice polyépoxy biosourcée

### 2.1.1. Module conservatif

Le module conservatif présente un plateau vitreux qui s'étend sur une large gamme de température de  $-130\text{ °C}$  à  $70\text{ °C}$ . La valeur du module  $G'$  à  $25\text{ °C}$  lors du second balayage est de  $4,1 \pm 0,4\text{ GPa}$ . Le saut de module à  $98 \pm 1\text{ °C}$  correspond à la manifestation mécanique de la transition vitreuse. Il met en évidence le comportement viscoélastique du polymère. Sur le plateau caoutchoutique, la valeur à  $120\text{ °C}$  de  $G'$  est de  $417 \pm 241\text{ MPa}$ . L'évolution sensible des valeurs du module conservatif entre le premier et le second balayage indique l'incidence de la déshydratation du réseau polyépoxy qui durcit sous l'effet du départ des molécules d'eau.

### 2.1.2. Module dissipatif

Le module dissipatif présente deux modes de relaxation distincts : le mode  $\beta$  et le mode  $\alpha$ . Les modes de relaxation des matrices polyépoxy sont connus et largement discutés dans la littérature<sup>30,141</sup>. Le mode alpha est associé à la manifestation anélastique de la transition vitreuse du polymère ; il est induit par la mobilité délocalisée de séquences de chaînes de quelques nanomètres.

Le mode  $\beta$ , apparait à plus basse température, autour de  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; il est associé aux mobilités localisées des segments de chaîne ( $\text{R-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-R}'$ ) et des unités diphénylpropane, sur des séquences de l'ordre du nanomètre<sup>142</sup>. Ces groupements polaires sont sensibles à la présence de molécules d'eau, et l'amplitude ainsi que la température à laquelle apparait cette relaxation sont dépendantes de l'hydratation du réseau<sup>143</sup>. Ainsi, comme le montre l'évolution du module dissipatif sur la Figure 56, l'amplitude lors du second balayage est plus faible et sa température est décalée vers de plus hautes températures.

### 2.2. Composites renforcés fibres de carbone recyclées

Les composites renforcés de fibres de carbone recyclées ont été mis en œuvre en utilisant des fibres provenant du CFRP. Le système oxydant utilisé ( $\text{CP/H}_2\text{O}_2/\text{AC}$ ) à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures, permet d'extraire les fibres de carbone qui ont ensuite été imprégnées de la matrice biosourcée avant réticulation. La Figure 57 montre le thermogramme obtenu par analyse mécanique dynamique en cisaillement du composite.

Le module conservatif comporte un plateau vitreux décroissant. Lors du second balayage, la valeur moyenne de  $G'$  à  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$  est de  $4,4 \pm 0,4\text{ GPa}$  contre  $3,2 \pm 0,5\text{ GPa}$  à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La diminution du module sur le plateau vitreux en fonction de la température peut être associée à une quantité d'eau plus importante à l'interface fibre / matrice que dans le cas des fibres ensimées. Une plus faible comptabilité fibre / matrice peut entraîner une prise en eau plus importante, ce qui a un impact direct sur la valeur du module. Comme expliqué précédemment, les molécules d'eau exercent une influence directe sur la mobilité locale des chaînes. Lors du second balayage, le module conservatif augmente légèrement mais la décroissance sur le plateau vitreux est toujours visible ; ce qui indique une élimination partielle de l'eau lors du premier balayage ou une reprise en eau rapide.

La valeur moyenne du module conservatif à  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  lors du second balayage est de  $382 \pm 112\text{ MPa}$ . Le module reste important au-delà de la température de relaxation  $\alpha$ , ce qui signifie que la mobilité des chaînes polymères est influencée par la présence de nœuds topologiques mais également par les interactions fibres / matrice.



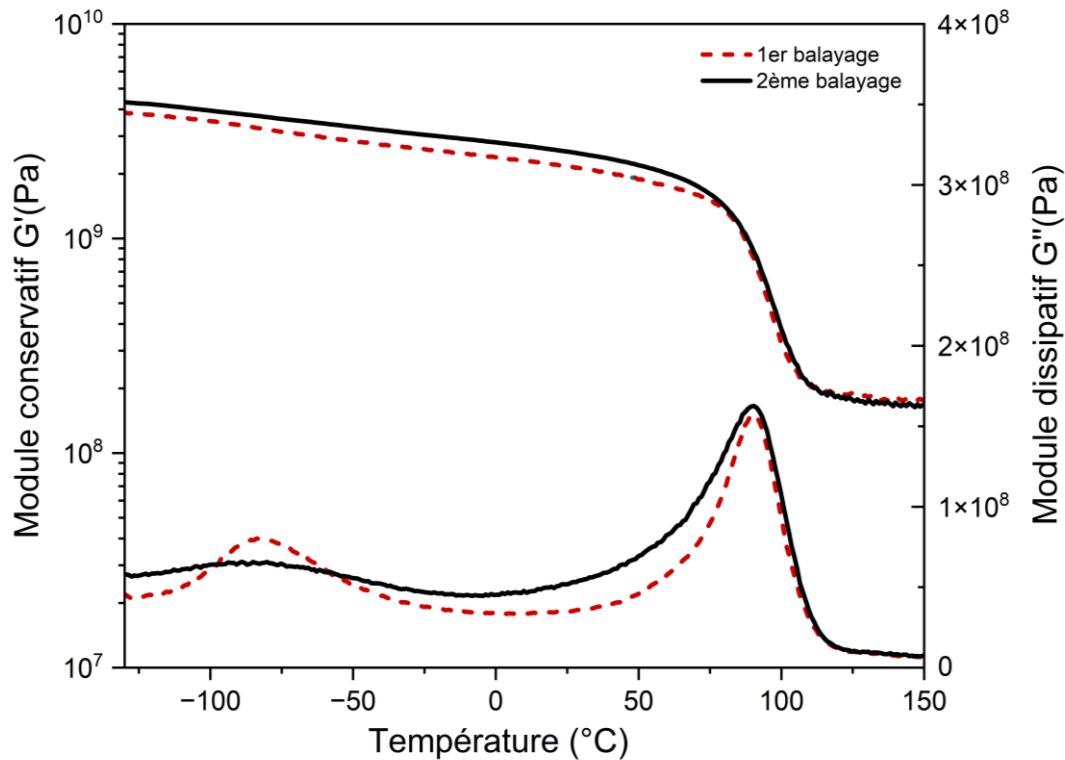


Figure 57. Thermogrammes AMD en cisaillement du composite fibres de carbone recyclées / matrice polyépoxy biosourcée

### 2.3. Composites renforcés fibres de carbone partiellement recyclées

Les fibres partiellement recyclées ont suivi le même protocole de mise en œuvre que pour les fibres totalement recyclées excepté pour le temps d'oxydation du CFRP qui était de 15 heures.

Le module conservatif comporte un plateau vitreux décroissant analogue à celui observé dans le cas des fibres complètement recyclées. La valeur moyenne de  $G'$  à  $-130\text{ °C}$  est de  $5,9 \pm 0,7\text{ GPa}$  et de  $3,2 \pm 0,7\text{ GPa}$  à  $25\text{ °C}$ . A température ambiante, le module  $G'$  est quasiment identique à celui observé dans le cas de la fibre complètement recyclée. A  $120\text{ °C}$ , sur le plateau caoutchoutique, le module conservatif a une valeur moyenne de  $358 \pm 148\text{ MPa}$  contre  $382 \pm 112\text{ MPa}$  dans le cas des fibres recyclées 24 heures.

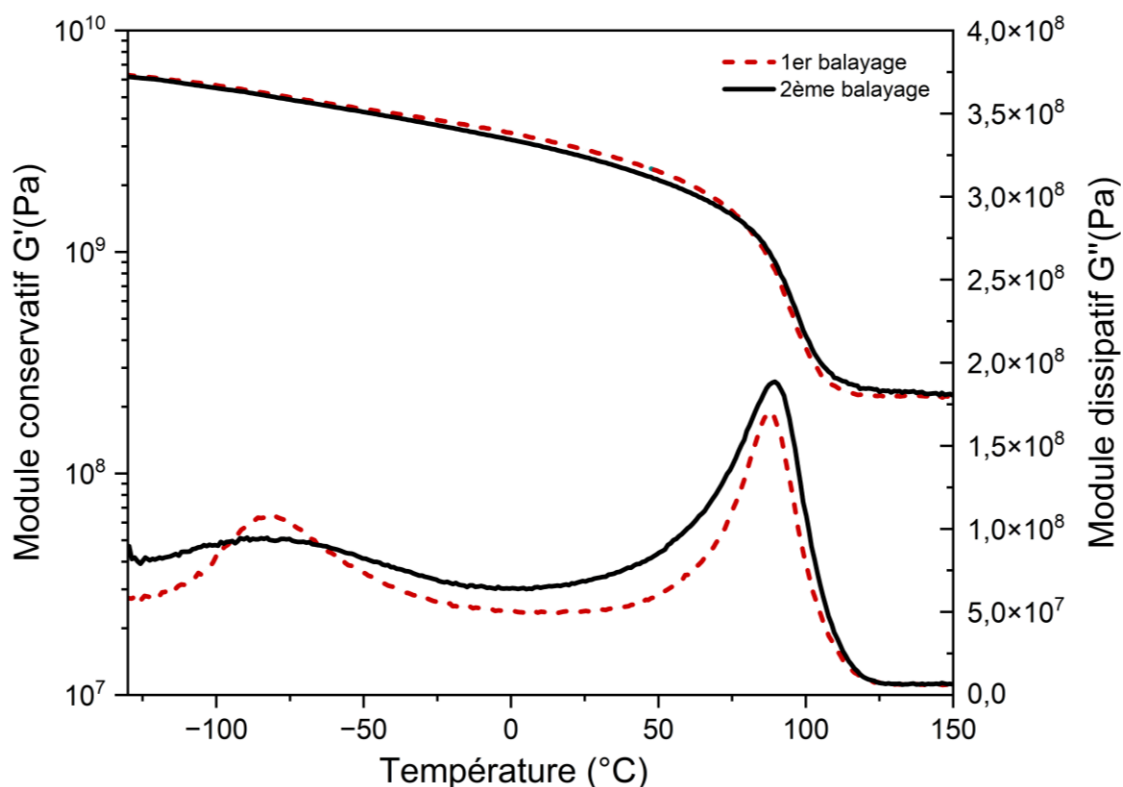


Figure 58. Thermogrammes AMD en cisaillement du composite fibres de carbone partiellement recyclées / matrice polyépoxy biosourcée

Le constat est identique en ce qui concerne les valeurs obtenues pour le module dissipatif. La température du mode  $\alpha$  est, dans les deux cas, de  $91 \pm 3$  °C.

L'utilisation d'une partie de la matrice non dégradée comme « ensimage » ne permet pas d'observer une amélioration significative des propriétés mécaniques en cisaillement. Elle permet cependant d'en conclure qu'il n'est pas nécessaire d'atteindre une fibre complètement propre pour obtenir des propriétés mécaniques optimales. Le temps de réaction ou la température peuvent être réduits sans affecter l'accroche de la fibre recyclée dans la matrice polyépoxy.

### 3. Discussion

#### 3.1. Influence de l'introduction de fibres recyclées dans la matrice

La Figure 59 montre l'influence de l'introduction de fibres complètement recyclées dans la matrice polyépoxy en comparant les thermogrammes respectifs.

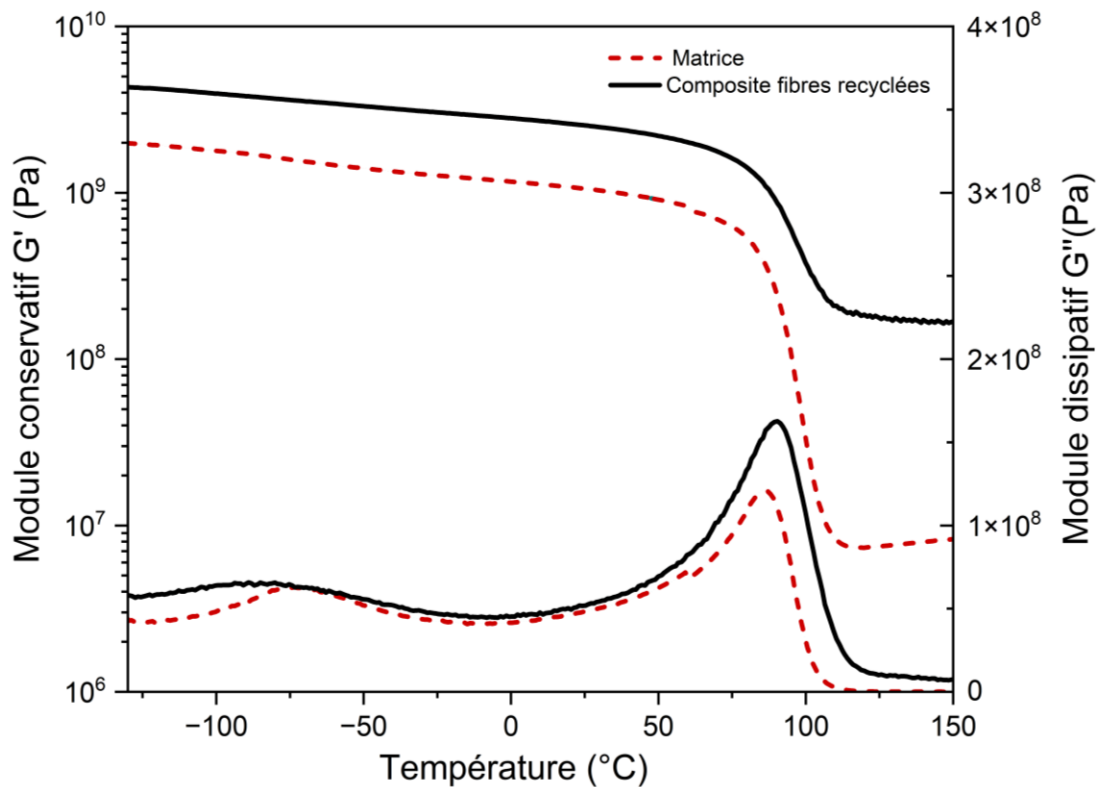


Figure 59. Thermogrammes AMD en cisaillement de la matrice polyépoxy biosourcée et du composite fibres de carbone recyclées / matrice polyépoxy biosourcée

La valeur moyenne du module conservatif  $G'$  à 25 °C de la matrice biosourcée est de  $1,02 \pm 0,04$  GPa contre  $3,2 \pm 0,5$  GPa pour le composite. Cette augmentation de module à l'état vitreux est principalement due aux interactions fibres / matrice et à une continuité de la matière à l'interface. L'accroissement du module est également visible sur le plateau caoutchoutique, où  $G'$  est multiplié par 58 passant de  $6,6 \pm 0,5$  MPa pour la matrice à  $382 \pm 112$  MPa pour le composite. A l'état caoutchoutique, le renfort permet d'augmenter le module conservatif grâce aux interactions physiques et chimiques à l'interface fibres / matrice mais également grâce aux nœuds topologiques qui diminuent la mobilité moléculaire des segments de chaînes.

Ces interactions sont également visibles sur le module dissipatif où la température du mode de relaxation  $\alpha$  augmente de 5 °C, en passant de  $86 \pm 1$  °C pour la matrice à  $92 \pm 3$  °C pour le composite. L'introduction du renfort augmente les interactions physiques entre la fibre et le réseau ce qui demande une énergie thermique plus importante pour la mobilité moléculaire.

L'introduction des fibres recyclées dans la matrice polyépoxy augmente de manière significative les propriétés mécaniques du matériau grâce aux hautes propriétés de la fibre

mais également aux interactions avec le réseau. La partie suivante vise à discuter des différences obtenues lors de l'utilisation de fibres industrielles ensimées par rapport aux fibres recyclées.

### 3.2. Comparaison des composites avec fibres de carbone initiales / fibres de carbone recyclées

La Figure 60 compare l'évolution du module conservatif  $G'$  aux températures:  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pour les composites renforcés de fibres de carbone initiales ensimées et ceux renforcés de fibres de carbone recyclées. A  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le module conservatif est plus élevé pour le composite renforcé de fibres recyclées. L'insertion de molécules d'eau à l'interface fibres / matrice du fait de l'absence d'ensimage pourrait l'expliquer<sup>144</sup>. A  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le module conservatif du composite fibres recyclées chute et atteint une valeur inférieure de 20 % par rapport au composite fibres initiales toujours du fait de l'absence d'ensimage.

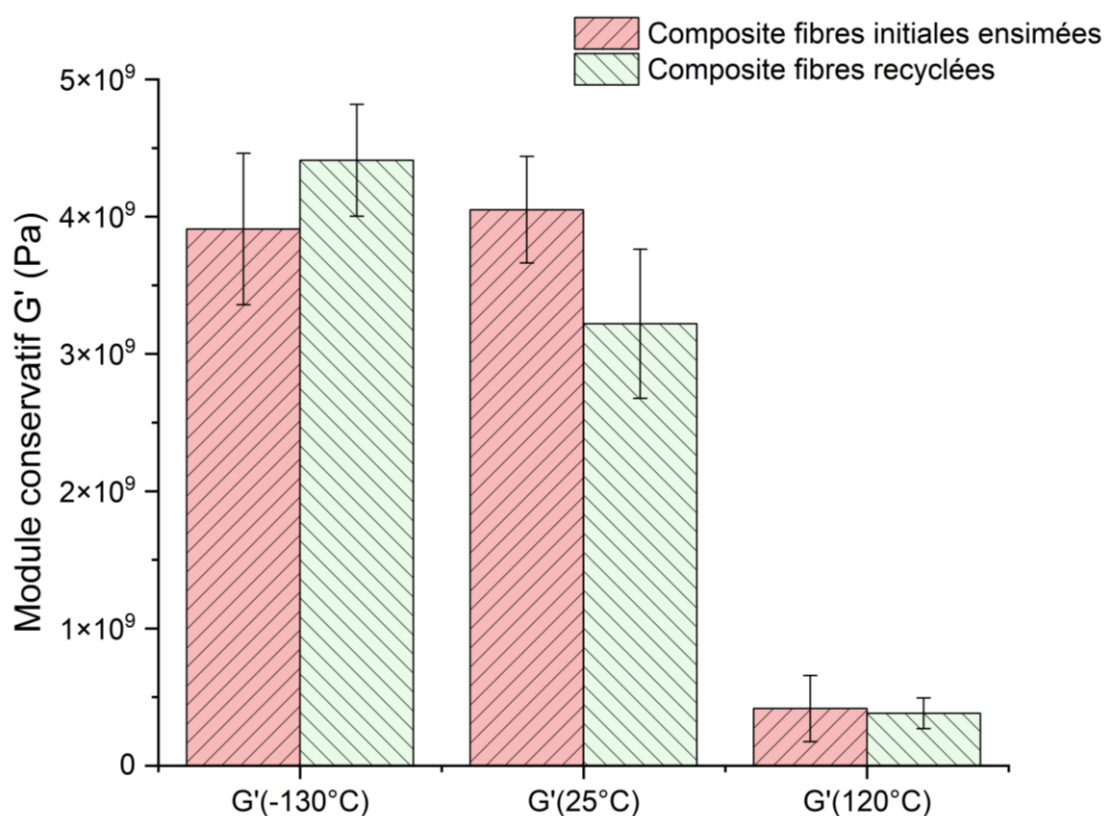


Figure 60. Histogramme du module conservatif  $G'$  entre un composite renforcé de fibres de carbone ensimées et renforcé de fibres de carbone recyclées pour 3 températures

## Chapitre 5 : Etude du composite fibres de carbone recyclées / matrice polyépoxy biosourcée

Ce croisement, illustré par la Figure 61, indique des interactions moins fortes entre la fibre et la matrice dans le cas de la fibre recyclée. Lorsque la température augmente, la mobilité moléculaire augmente également et de façon plus importante lorsqu'il n'y a pas d'ensimage.

A haute température (120 °C), l'écart des modules sur le plateau caoutchoutique est plus faible (environ 8 %). L'influence des interactions fibres / matrice sur la valeur du module caoutchoutique est réduite car la contribution des nœuds topologiques est plus importante.

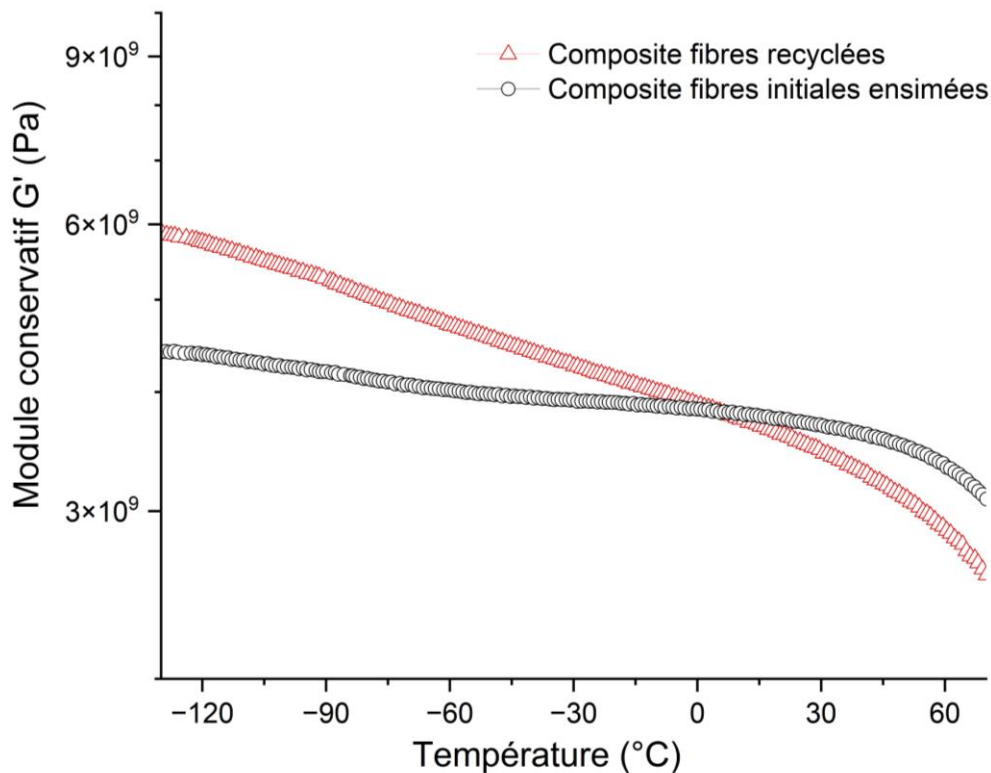


Figure 61. Thermogrammes AMD de  $G'$  des composites renforcés de fibres de carbone initiales ensimées et de fibres de carbone recyclées

La Figure 62 compare l'évolution de la température et de l'aire du mode de relaxation  $\alpha$  pour la matrice biosourcée et les composites renforcés de fibres initiales et recyclées. Elle montre une nette augmentation de l'aire et de la température de transition viscoélastique lorsque les fibres sont ensimées. Ce résultat est une autre manifestation d'interactions fibre / matrice plus fortes et met en lumière l'intérêt de l'ensimage. A taux de renfort équivalent, les fibres ensimées ont plus d'interactions physiques avec le réseau à l'état caoutchoutique. L'augmentation du degré d'oxydation en surface des fibres recyclées ne permet pas de générer les mêmes interactions que l'ensimage.

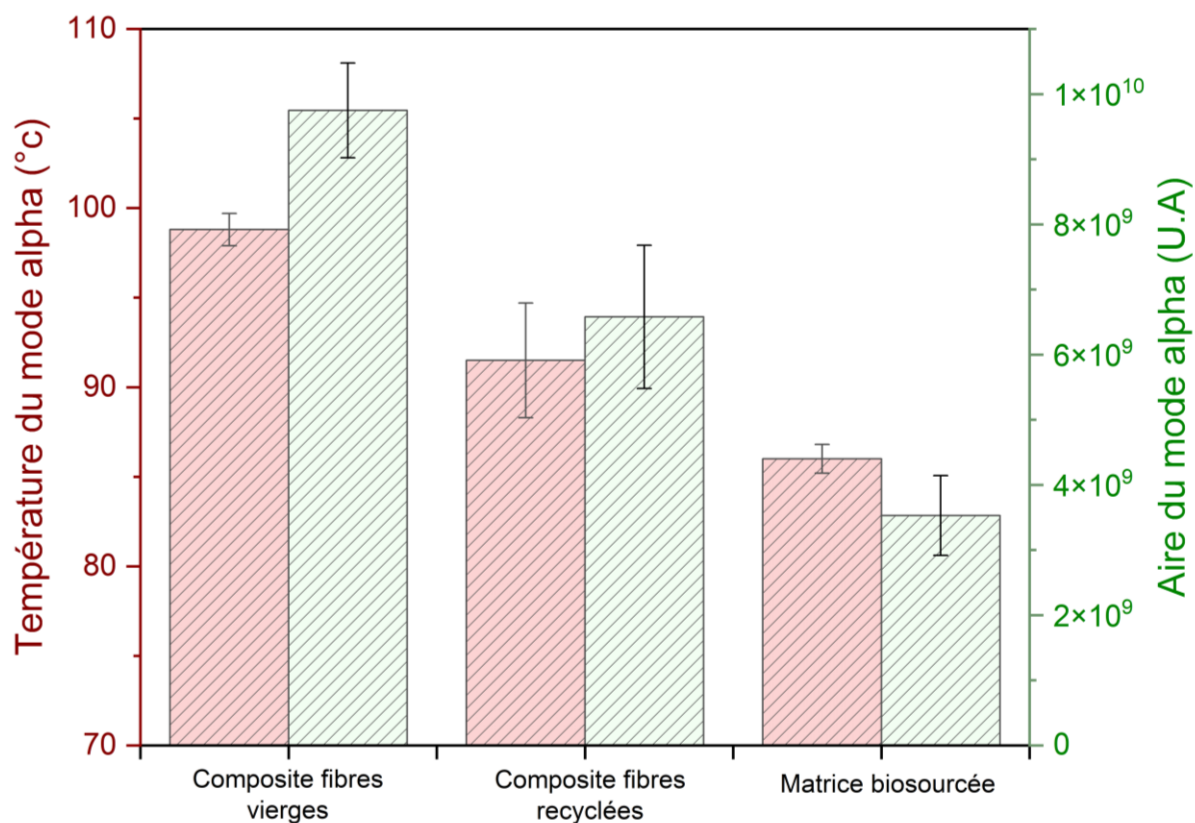


Figure 62. Evolution de la température et de l'aire du mode de relaxation  $\alpha$  de la matrice polyépoxy biosourcée et des composites renforcés de fibres initiales et recyclées

Les résultats démontrent une différence significative dans les interactions fibres / matrice entre les fibres ensimées et les fibres recyclées. Sans étape de traitement supplémentaire, les propriétés mécaniques du composite renforcé de fibres recyclées sont inférieures au composite renforcé de fibres initiales ensimées. La différence dépend principalement de la température de sollicitation mais les propriétés ne chutent pas de plus de 20 % sur l'ensemble de la gamme de température analysée (-130 à 150 °C).

Pour une large gamme d'applications, notamment dans le domaine automobile, la chute des propriétés mécaniques n'est pas critique.



# Conclusion générale

Le développement de nouvelles méthodes de recyclage des matériaux composites renforcés de fibres de carbone (CFRP) est essentiel pour améliorer leur empreinte environnementale. L'objectif de ces travaux de recherche est de développer un procédé chimique à faible impact environnemental de composites structuraux qui puisse être industrialisé et capable de fournir des fibres de carbone continues.

L'avantage d'un **procédé chimique** réside dans la possibilité d'isoler et de **valoriser matrice et renfort en fin de vie**. Dans le cadre de l'utilisation d'une chimie « verte », il permet également de réduire l'impact du procédé lui-même. L'utilisation à pression atmosphérique de solvants non agressifs, de températures inférieures à 100 °C et une réflexion globale sur la recyclabilité du procédé permettent de **minimiser l'empreinte environnementale du système**.

L'originalité des travaux portent également sur la **récupération de fibres de carbone continues** permettant une meilleure valorisation du renfort recyclé. Dans les pièces composites réalisées à partir de fibres continues, le module longitudinal est de l'ordre de grandeur de celui de la fibre alors qu'il est plutôt de l'ordre de grandeur de celui de la matrice dans le cas de fibres longues ou courtes. L'obtention de fibres dont la longueur sont compatible avec la dimension de la pièce composite à réaliser devrait permettre d'obtenir des **composites recyclés à performances techniques**.

Différentes **formulations réactives** ont été développées et évaluées en matière d'efficacité sur un **composite polymère renforcé par fibres de carbone CFRP**. Le carbonate de propylène (CP) a été choisi comme solvant du fait de sa faible toxicité environnementale et humaine mais également de sa capacité à former des systèmes thermomorphes avec le peroxyde d'hydrogène. Cet agent réactif est très efficace pour l'oxydation des matrices polyépoxy et ne rejette que de l'eau dans l'environnement. Nous avons démontré que son association avec l'acide citrique et le CP permet d'obtenir des systèmes oxydants pouvant recycler plus de 99% de la matrice polyépoxy d'un composite monopli. L'acide percitrique synthétisé *in-situ* est un oxydant puissant capable de dépolymériser le réseau polyépoxy.

L'oxydation de la matrice polymère libère des particules insolubles dans le milieu réactionnel. La formation du trouble a été suivie par **turbidimétrie** pour analyser la cinétique de la réaction et le temps de fin de réaction. Un modèle QSPR a été utilisé pour optimiser les



proportions et les conditions opératoires du système oxydant. Dans le système CP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC à 60 °C les proportions molaires (%) optimisées sont 30,6/68,9/0,5.

Afin de comprendre la **sélectivité et le mécanisme de dégradation**, des matrices polyépoxy modèles ont été formulées en faisant varier la proportion d'atomes d'azote dans le prépolymère et le durcisseur. Lorsque la concentration d'azote dans le réseau diminue, la durée de dépolymérisation augmente. Le temps de réaction est de 24 heures lorsque la fraction molaire d'azote est de 33 %, et aucune réaction n'est observée en dessous de 3 % d'azote. La présence de fonctions amine dans le réseau est nécessaire pour une dépolymérisation efficace du réseau. Plus le réseau polyépoxy-amine est réticulé, plus la cinétique de dépolymérisation est rapide.

Les **analyses infrarouges** ont mis en évidence l'apparition d'un épaulement vers 3450 cm<sup>-1</sup> sur le spectre de la matrice dépolymérisée dans une zone pouvant correspondre à l'élongation des liaisons N-H. Ces différents éléments ont permis de proposer un mécanisme réactionnel : l'attaque de l'acide percitrique sur un atome d'hydrogène porté par un carbone en alpha de l'amine tertiaire entraîne la rupture des liaisons C-N et la formation d'une amine primaire. De plus, l'obtention d'un réseau durci lors du mélange de la matrice dépolymérisée avec un prépolymère époxyde conforte l'hypothèse de l'apparition de fonctions réactives à la suite de la réaction d'oxydation.

Un dépôt sur la fibre de carbone a été observé par **MEB** dans certaines conditions opératoires. Plus la température et le temps de réaction sont élevés, plus la taille et le nombre de particules déposées augmentent. Il s'avère que les particules qui se déposent à la surface de la fibre, proviennent de la suspension qui se forme dans le milieu réactionnel. Des analyses par spectroscopie de dispersion en énergie de rayons X **EDS** ont permis de déterminer l'origine de ces particules en suspension. La concentration importante en atomes de soufre et l'absence d'atome d'azote indiquent qu'elles proviennent d'un additif présent dans la formulation de la matrice polyépoxy, le polyéthersulfone (PES).

Les propriétés mécaniques des **fibres**, en configuration mèches ont également été analysées par **essais de traction**. Une fibre de carbone initiale a été comparée à une fibre de carbone désensimée et une fibre de carbone recyclée. La diminution observée entre les modules d'Young de la fibre initiale et de la fibre recyclée est de 13,2 % contre 11 % entre la fibre désensimée et la fibre recyclée. Au contraire, la résistance mécanique augmente de 19 % pour la fibre recyclée par rapport à la fibre désensimée. Ces résultats indiquent que le milieu réactionnel ne perturbe que de façon modérée la fibre qui peut être réutilisée dans de nouveaux composites techniques.

Des analyses **XPS** comparatives sur les fibres de carbone initiales et recyclées ont montré que les renforts étaient inertes chimiquement dans le milieu réactionnel car aucun groupement fonctionnel supplémentaire n'est greffé en surface des fibres. Seuls ceux déjà présents sont oxydés en esters et acides carboxyliques.

Des **composites à matrice polyépoxy biosourcée** et renforcés de fibres de carbone initiales, recyclées et partiellement recyclées ont été mis en œuvre dans l'objectif d'analyser l'interface fibres / matrice et son influence en **analyse mécanique dynamique** (AMD) en cisaillement. Pour les trois types de composite, les images MEB de l'interface montrent une bonne compatibilité fibres / matrice. La compatibilité diminue pour le composite renforcé de fibres de carbone recyclées mais est suffisante pour maintenir des interactions physiques à l'interface et assurer la cohésion du composite.

Ce résultat est confirmé en AMD où le module conservatif  $G'(25^{\circ}\text{C})$  du composite renforcé de fibres recyclées atteint une valeur qui est de 78 % du module du composite avec fibres initiales. On remarque une baisse de la température du mode de relaxation  $\alpha$  passant de  $99 \pm 1^{\circ}\text{C}$  à  $92 \pm 3^{\circ}\text{C}$ . La baisse des propriétés mécaniques en cisaillement du composite fibres recyclées est attribuée principalement à l'absence d'ensimage qui permet une meilleure compatibilité entre la fibre et la matrice. L'utilisation de fibres partiellement recyclées dans le but d'augmenter la cohésion à l'interface n'a pas été mise en évidence en AMD. Ce résultat implique également qu'un recyclage complet de la fibre de carbone n'est pas nécessaire pour obtenir les propriétés optimales du renfort recyclé.

Les résultats obtenus dans l'élaboration d'un nouveau procédé de recyclage des composites structuraux polyépoxy / fibres de carbone sont prometteurs. Ils ouvrent de nombreuses **perspectives** :

- Cette étude a montré que **l'additif thermoplastique** non soluble dans le milieu réactionnel pouvait être isolé. Dans une démarche de valorisation complète du matériau composite, une étude approfondie de la taille des particules et de leur structure permettrait de mieux comprendre leur évolution chimique au cours du temps mais aussi de déterminer les mécanismes entraînant leur dépôt à la surface des fibres. Une voie de réutilisation pourrait ensuite être envisagée.
- L'analyse de la matrice dégradée a montré la présence de **fonctions réactives** susceptibles de réagir avec un prépolymère époxyde. Leur possible réutilisation pour la formulation de nouvelles matrices polyépoxy a été testée avec succès, et constitue une voie de valorisation potentielle. Pour tendre vers un recyclage complet du

matériau, la quantité d'amine formée après l'oxydation du réseau polyépoxy pourrait également être mesurée. Cela permettrait d'aller plus loin dans la compréhension du mécanisme mais aussi de valoriser la matrice dépolymérisée.

- Le procédé de recyclage peut être mis en œuvre dans le cas de composites de grandes dimensions issus de structures industrielles en fin de vie. Le **changement d'échelle** implique évidemment une adaptation des paramètres pour les différentes étapes du procédé.
- Le maintien de l'alignement des fibres recyclées a été réalisé à l'aide d'un protocole empirique difficilement applicable à l'échelle industrielle. L'utilisation ou le développement d'un procédé permettant **d'aligner ces fibres** de carbone en amont ou en sortie de filière permettrait d'augmenter les performances du renfort recyclé.
- Les filaments unitaires obtenus après recyclage, ont montré une diminution sensible des propriétés mécaniques lorsqu'ils sont utilisés comme renfort de nouveaux composites. **L'ensimage des fibres recyclées** permettrait d'optimiser la compatibilité fibres / matrice et donc l'efficacité du transfert de charge fibre/matrice.

# Brevets, publications et communications de l'auteur sur le sujet

## Brevets

- (1) Mistou, N.; Perez, E.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Franceschi, S.; Ponteins, P.  
**Procédé de Recyclage d'un Préimprégné à Base de Résine Époxyde et Utilisation Associée**, Brevet Français FR 2204841, déposé le 20/05/2022 par EXPLEO.
- (2) Mistou, N.; Perez, E.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Franceschi, S.; Ponteins, P.  
**Composition, Son Utilisation Pour Recycler Un Matériau à Base de Résine Époxyde et Procédé de Recyclage Associé**, Brevet Français FR 2204854, déposé le 20/05/2022 par EXPLEO.

## Publications

- (1) Mistou, N.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Franceschi, S.; Garrigues, J-C.; Olacia, C.; Ponteins, P.; Perez, E. **A sustainable chemical oxidation for mild recycling of carbon fibres epoxy thermoset composites**. *Green Chem.* (2023) (Publication soumise)
- (2) Mistou, N.; Lacabanne, C.; Perez, E.; Franceschi, S.; Ponteins, P.; Dantras, E. **Mechanical behavior of recycled carbon fibers by mild chemical recycling process from epoxy/carbon fibers thermoset composite**. *Journal of Applied Polymer Science.* (2023) (Publication soumise)

## Communications

- (1) Mistou, N.; Perez, E.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Franceschi, S.; Ponteins, P.  
**Technique et enjeux du recyclage des composite époxy/carbone**, EnviroPro, parc des expositions de Bordeaux, France, 21/09/2021.

- 
- (2) Mistou, N.; Perez, E.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Franceschi, S.; Pontains, P. **Recyclage à faible impact environnemental de fibres de carbone continues, issues de composites structuraux époxy/nappes de carbone**, SAMPE France, Bidart, France, 03/06/2022.
- (3) Mistou, N.; Perez, E.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Franceschi, S.; Pontains, P. **Green chemical oxidation for depolymerization of amine-epoxy matrices : application to carbon fiber reinforced thermosets polymers recycling**, Twenty-seventh annual green chemistry & engineering conference, Long Beach, USA, 15/06/2023.

# Références bibliographiques

- (1) DUPUPET, G. Fibres de Carbone. *Tech. l'ingénieur* **2008**, 19.
- (2) Das, M.; Chacko, R.; Varughese, S. An Efficient Method of Recycling of CFRP Waste Using Peracetic Acid. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6 (2), 1564–1571.
- (3) Park, S. J. History and Structure of Carbon Fibers. *Springer Ser. Mater. Sci.* **2018**, 210, 1–30.
- (4) Bertran, X. Comportement En Milieu Oxydant d'un Composite Carbone/Carbone Pour Applications Structurales Entre 150 et 400°C Dans l'aéronautique Civile, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013.
- (5) Chung, D. D. L. *Carbon Fiber Composites*; 1994. Butterworth-Heinemann, UK.
- (6) Chand, S. Carbon Fibers for Composites. *J. Mater. Sci.* **2000**, 35 (6), 1303–1313.
- (7) Kalashnik, A. T. The Role of Different Factors in Creation of the Structure of Stabilized Acrylic Fibres. **2002**, 34 (1), 11–18.
- (8) Fitzer, E.; Mueller, D. J. The Influence of Oxygen on the Chemical Reactions during Stabilization of Polyacrylonitrile as Carbon Fibre Precursor. **1975**, 13, 63–69.
- (9) Fitzer, E.; Frohs, W.; Heine, M. Optimization of Stabilization and Carbonization Treatment of PAN Fibres and Structural Characterization of the Resulting Carbon Fibres. *Carbon N. Y.* **1986**, 24 (4), 387–395.
- (10) Lindsay, B.; Abel, M. L.; Watts, J. F. A Study of Electrochemically Treated PAN Based Carbon Fibres by IGC and XPS. *Carbon N. Y.* **2007**, 45 (12), 2433–2444.
- (11) Delamar, M.; Désarmot, G.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. M. Modification of Carbon Fiber Surfaces by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: Application to Carbon Epoxy Composites. *Carbon N. Y.* **1997**, 35 (6), 801–807.
- (12) Fukunaga, A.; Ueda, S. Anodic Surface Oxidation for Pitch-Based Carbon Fibers and the Interfacial Bond Strengths in Epoxy Matrices. *Compos. Sci. Technol.* **2000**, 60 (2), 249–254.
- (13) Guo, H.; Huang, Y. D.; Meng, L. H.; Liu, L.; Fan, D. P.; Liu, D. X. Interface Property of Carbon Fibers/Epoxy Resin Composite Improved by Hydrogen Peroxide in Supercritical Water. *Mater. Lett.* **2009**, 63 (17), 1531–1534.
- (14) Boudou, J.; Paredes, J. I.; Cuesta, A.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. . Oxygen Plasma Modification of Pitch-Based Isotropic Carbon Fibres. *Carbon N. Y.* **2003**, 41, 41–56.
- (15) Zhang, J. Different Surface Treatments of Carbon Fibers and Their Influence on the

- Interfacial Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites, Ecole Centrale Paris, 2012.
- (16) Dai, Z.; Shi, F.; Zhang, B.; Li, M.; Zhang, Z. Effect of Sizing on Carbon Fiber Surface Properties and Fibers/Epoxy Interfacial Adhesion. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (15), 6980–6985.
- (17) Giraud, I. Elaboration d'ensimages Thermoplastiques Thermostables : Influence Sur Le Comportement Mécanique Des Composites PEEK/Fibres de Carbone, Thèse Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- (18) Auvergne, R.; Caillol, S.; David, G.; Boutevin, B.; Pascault, J. P. Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (2), 1082–1115.
- (19) Saeb, M. R.; Bakhshandeh, E.; Khonakdar, H. A.; Mäder, E.; Scheffler, C.; Heinrich, G. Cure Kinetics of Epoxy Nanocomposites Affected by MWCNTs Functionalization: A Review. *Sci. World J.* **2013**, 2013.
- (20) Bardonnnet, P. Résines Époxydes ( EP ) - Composants et Propriétés. *Tech. l'ingénieur* **1992**.
- (21) Lecocq, E. Caractérisation et Mise En Œuvre de Systèmes Réactifs Polyamide et Polyépoxyde Formulés Pour Le Rotomoulage de Liners de Stockage Hyperbare, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2012.
- (22) Dusek, K.; Ilavsky, M.; Lunak, S. Curing of Epoxy Resins. I. Statistics of Curing of Diepoxides with Diamines. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1975**, *53*, 29–44.
- (23) Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J. A Kinetic Scheme for an Amine-epoxy Reaction with Simultaneous Etherification. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32* (2), 3445–3456.
- (24) Horie, K.; Hiura, H.; Sawada, M.; Mita, I.; Kambe, H. Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III. Curing Reaction of Epoxides with Amines. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1970**, *8* (6), 1357–1372.
- (25) Michon, M. Réseaux Époxy-Amine Hétérogènes à Partir de Dispersions de Microparticules Polymères Réticulées, Thèse Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2014.
- (26) Couture, G.; Granado, L.; Fanget, F.; Boutevin, B.; Caillol, S. Limonene-Based Epoxy: Anhydride Thermoset Reaction Study. *Molecules* **2018**, *23* (11).
- (27) Amirova, L. R.; Burilov, A. R.; Amirova, L. M.; Bauer, I.; Habicher, W. D. Kinetics and Mechanistic Investigation of Epoxy-Anhydride Compositions Cured with Quaternary Phosphonium Salts as Accelerators. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, *54* (8), 1088–1097.
- (28) Park, W. H.; Lee, J. K.; Kwon, K. J. Cure Behavior of an Epoxy-Anhydride-Imidazole System. *Polym. J.* **1996**, *28* (5), 407–411.
- (29) Chretien, G. *Matériaux Composites à Matrice Organique*; 1986. Lavoisier, FR.
- (30) Espuche, E.; Galy, J.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P.; Sautereau, H. Influence de La

- Densité de Réticulation et de La Flexibilité Des Chaînes Sur Les Propriétés Mécaniques de Réseaux Époxydes Modèles. *Rev. Met. Paris* **1995**, 92 (9), 1017–1026.
- (31) Ma, Y.; Kim, D.; Williams, T. J.; Nutt, S. R. Recycling of Carbon Fiber Composites Using Chemical Treatment: Reaction Characterization and Optimization. *Int. SAMPE Tech. Conf.* **2017**.
- (32) Liu, T.; Zhang, M.; Guo, X.; Liu, C.; Liu, T.; Xin, J.; Zhang, J. Mild Chemical Recycling of Aerospace Fiber/Epoxy Composite Wastes and Utilization of the Decomposed Resin. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, 139, 20–27.
- (33) Bouvet, G. Relations Entre Microstructure et Propriétés Physico-Chimiques et Mécaniques de Revêtements Époxy Modèles, Université de La Rochelle, 2014.
- (34) Bistac, S.; Vallat, M. F.; Schultz, J. Durability of Steel/Polymer Adhesion in an Aqueous Environment. *Int. J. Adhes. Adhes.* **1998**, 18 (5), 365–369.
- (35) Ding, Y.; Liu, M.; Li, S.; Zhang, S.; Zhou, W. F.; Wang, B. Contributions of the Side Groups to the Characteristics of Water Absorption in Cured Epoxy Resins. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202 (13), 2681–2685.
- (36) Van Krevelen, D. W. Van. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Fourth.; 2009.
- (37) Barrère, C.; Dal Maso, F. Résines Époxy Réticulées Par Des Polyamines : Structure et Propriétés. *Rev. l'Institut Fr. du Pet.* **1997**, 52 (3), 317–335.
- (38) Elkebir, Y. Impact de La Microstructure et Du Vieillissement Par Relaxation Structurale Sur Les Mécanismes d'absorption d'eau Dans Les Réseaux Polyépoxydes, Université de La Rochelle, 2019.
- (39) Ratna, D. *Handbook of Thermoset Resins*; 2009. iSmithers, UK.
- (40) Lefeuvre, A.; Garnier, S.; Jacquemin, L.; Pillain, B.; Sonnemann, G. Anticipating In-Use Stocks of Carbon Fiber Reinforced Polymers and Related Waste Flows Generated by the Commercial Aeronautical Sector until 2050. *Resour. Conserv. Recycl.* **2017**, 125, 264–272.
- (41) Tapper, R. J.; Longana, M. L.; Norton, A.; Potter, K. D.; Hamerton, I. An Evaluation of Life Cycle Assessment and Its Application to the Closed-Loop Recycling of Carbon Fibre Reinforced Polymers. *Compos. Part B Eng.* **2020**, 184.
- (42) Pakdel, E.; Kashi, S.; Varley, R.; Wang, X. Recent Progress in Recycling Carbon Fibre Reinforced Composites and Dry Carbon Fibre Wastes. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, 166.
- (43) Oliveux, G.; Dandy, L. O.; Leeke, G. A. Current Status of Recycling of Fibre Reinforced Polymers: Review of Technologies, Reuse and Resulting Properties. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, 72, 61–99.
- (44) Zhang, J.; Chevali, V. S.; Wang, H.; Wang, C. H. Current Status of Carbon Fibre and



- Carbon Fibre Composites Recycling. *Compos. Part B Eng.* **2020**, *193*.
- (45) Krauklis, A. E.; Karl, C. W.; Gagani, A. I.; Jørgensen, J. K. Composite Material Recycling Technology—State-of-the-Art and Sustainable Development for the 2020s. *J. Compos. Sci.* **2021**, *5*.
- (46) Pickering, S. J. Recycling Technologies for Thermoset Composite Materials-Current Status. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2006**, *37* (8), 1206–1215.
- (47) Conroy, A.; Halliwell, S.; Reynolds, T. Composite Recycling in the Construction Industry. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2006**, *37* (8), 1216–1222.
- (48) Pimenta, S.; Pinho, S. T. Recycling Carbon Fibre Reinforced Polymers for Structural Applications: Technology Review and Market Outlook. *Waste Manag.* **2011**, *31* (2), 378–392.
- (49) Yang, Y.; Boom, R.; Irion, B.; van Heerden, D.-J.; Kuiper, P.; De Wit, H. Recycling of Composite Materials. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2012**, *51*, 53–68.
- (50) Turner, T. A.; Pickering, S. J.; Warrior, N. A. Development of Recycled Carbon Fibre Moulding Compounds - Preparation of Waste Composites. *Compos. Part B Eng.* **2011**, *42* (3), 517–525.
- (51) Yip, H. L. H.; Pickering, S. J.; Rudd, C. D. Characterisation of Carbon Fibres Recycled from Scrap Composites Using Fluidised Bed Process. *Plast. Rubber Compos.* **2002**, *31* (6), 278–282.
- (52) Govignon, Q.; Berthet, F.; Moulin, L.; Mantaux, O.; Faure, A.; Gillet, A. Le Recyclage Des Composites. **2022**, AMAC Infos.
- (53) Pimenta, S.; Pinho, S. T. The Effect of Recycling on the Mechanical Response of Carbon Fibres and Their Composites. *Compos. Struct.* **2012**, *94* (12), 3669–3684.
- (54) Cunliffe, A. M.; Jones, N.; Williams, P. T. Pyrolysis of Composite Plastic Waste. *Environ. Technol.* **2003**, *24* (5), 653–663.
- (55) Gastelu, N.; Lopez-Uriónabarrenechea, A.; Solar, J.; Acha, E.; Caballero, B. M.; López, F. A.; De Marco, I. Thermo-Catalytic Treatment of Vapors in the Recycling Process of Carbon Fiber-Poly (Benzoxazine) Composite Waste by Pyrolysis. *Catalysts* **2018**, *8* (11).
- (56) Jeong, J. S.; Kim, K. W.; An, K. H.; Kim, B. J. Fast Recovery Process of Carbon Fibers from Waste Carbon Fibers-Reinforced Thermoset Plastics. *J. Environ. Manage.* **2019**, *247*, 816–821.
- (57) Meng, F.; Olivetti, E. A.; Zhao, Y.; Chang, J. C.; Pickering, S. J.; McKechnie, J. Comparing Life Cycle Energy and Global Warming Potential of Carbon Fiber Composite Recycling Technologies and Waste Management Options. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (8), 9854–9865.
- (58) Kumar, S.; Krishnan, S. Recycling of Carbon Fiber with Epoxy Composites by Chemical Recycling for Future Perspective: A Review. *Chem. Pap.* **2020**, *74*, 3785–

- 3807.
- (59) Piñero-Hernanz, R.; Dodds, C.; Hyde, J.; García-Serna, J.; Poliakov, M.; Lester, E.; Cocero, M. J.; Kingman, S.; Pickering, S.; Wong, K. H. Chemical Recycling of Carbon Fibre Reinforced Composites in Nearcritical and Supercritical Water. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2008**, *39* (3), 454–461.
- (60) Agogue, R.; Meddeb, W.; Glais, M.; Aine, L.; Courtemanche, B.; Madec, P.; Ruch, F.; Zimmermann, A.; Le Brun, T.; Miller, A.; Fontanier, J.-C. *Guide Du Recyclage et de l'Ecoconception Des Composites - Rapport Technique*; 2022.
- (61) Dalmázio, I.; Moura, F. C. C.; Araújo, M. H.; Alves, T. M. A.; Lago, R. M.; De Lima, G. F.; Duarte, H. A.; Augusti, R. The Iodide-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide: Mechanistic Details of an Old Reaction as Revealed by Electrospray Ionization Mass Spectrometry Monitoring. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19* (6), 1105–1110.
- (62) Schmied-Tobies, M. I. H.; Murawski, A.; Rucic, E.; Schwedler, G.; Bury, D.; Kasper-Sonnenberg, M.; Koslitz, S.; Koch, H. M.; Brüning, T.; Kolossa-Gehring, M. Alkyl Pyrrolidone Solvents N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) and N-Ethyl-2-Pyrrolidone (NEP) in Urine of Children and Adolescents in Germany – Human Biomonitoring Results of the German Environmental Survey 2014–2017 (GerES V). *Environ. Int.* **2021**, *146*.
- (63) Kuang, X.; Zhou, Y.; Shi, Q.; Wang, T.; Qi, H. J. Recycling of Epoxy Thermoset and Composites via Good Solvent Assisted and Small Molecules Participated Exchange Reactions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (7), 9189–9197.
- (64) Xu, P.; Li, J.; Ding, J. Chemical Recycling of Carbon Fibre/Epoxy Composites in a Mixed Solution of Peroxide Hydrogen and N,N-Dimethylformamide. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *82*, 54–59.
- (65) Ma, Y.; Nutt, S. Chemical Treatment for Recycling of Amine/Epoxy Composites at Atmospheric Pressure. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *153*, 307–317.
- (66) Ma, Y.; Kim, D.; Nutt, S. R. Chemical Treatment for Dissolution of Amine-Cured Epoxies at Atmospheric Pressure. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *146*, 240–249.
- (67) Jiang, G.; Pickering, S. J.; Walker, G. S.; Bowering, N.; Wong, K. H.; Rudd, C. D. Soft Ionisation Analysis of Evolved Gas for Oxidative Decomposition of an Epoxy Resin/Carbon Fibre Composite. *Thermochim. Acta* **2007**, *454* (2), 109–115.
- (68) Lim, M.; Son, Y.; Khim, J. The Effects of Hydrogen Peroxide on the Sonochemical Degradation of Phenol and Bisphenol A. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21* (6), 1976–1981.
- (69) Das, M.; Varughese, S. A Novel Sonochemical Approach for Enhanced Recovery of Carbon Fiber from CFRP Waste Using Mild Acid-Peroxide Mixture. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (4), 2080–2087.
- (70) Li, J.; Xu, P. L.; Zhu, Y. K.; Ding, J. P.; Xue, L. X.; Wang, Y. Z. A Promising Strategy for Chemical Recycling of Carbon Fiber/Thermoset Composites: Self-Accelerating

- Decomposition in a Mild Oxidative System. *Green Chem.* **2012**, *14* (12), 3260–3263.
- (71) Navarro, C. A.; Kedzie, E. A.; Ma, Y.; Michael, K. H.; Nutt, S. R.; Williams, T. J. Mechanism and Catalysis of Oxidative Degradation of Fiber-Reinforced Epoxy Composites. *Top. Catal.* **2018**, *61*, 704–709.
- (72) El Gersifi, K.; Destais-Orvoën, N.; Durand, G.; Tersac, G. Glycolysis of Epoxide-Amine Hardened Networks. I. Diglycidylether/Aliphatic Amines Model Networks. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (14), 3795–3801.
- (73) El Gersifi, K.; Durand, G.; Tersac, G. Solvolysis of Bisphenol A Diglycidyl Ether/Anhydride Model Networks. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (4), 690–702.
- (74) Shibata, K.; Nakagawa, M. *CFRP Recycling Technology Using Depolymerization under Ordinary Pressure*; 2014.
- (75) Kuang, X.; Shi, Q.; Zhou, Y.; Zhao, Z.; Wang, T.; Qi, H. J. Dissolution of Epoxy Thermosets via Mild Alcoholysis: The Mechanism and Kinetics Study. *RSC Adv.* **2018**, *8* (3), 1493–1502.
- (76) Wang, Y.; Cui, X.; Ge, H.; Yang, Y.; Wang, Y.; Zhang, C.; Li, J.; Deng, T.; Qin, Z.; Hou, X. Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites via Selective Cleavage of the Carbon-Nitrogen Bond. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (12), 3332–3337.
- (77) Wang, Y.; Cui, X.; Yang, Q.; Deng, T.; Wang, Y.; Yang, Y.; Jia, S.; Qin, Z.; Hou, X. Chemical Recycling of Unsaturated Polyester Resin and Its Composites via Selective Cleavage of the Ester Bond. *Green Chem.* **2015**, *17* (9), 4527–4532.
- (78) Deng, T.; Liu, Y.; Cui, X.; Yang, Y.; Jia, S.; Wang, Y.; Lu, C.; Li, D.; Cai, R.; Hou, X. Cleavage of C-N Bonds in Carbon Fiber/Epoxy Resin Composites. *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 2141–2145.
- (79) Karger, M. H.; Mazur, Y. The Cleavage of Ethers by Mixed Sulfonic-Carboxylic Anhydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (14), 3878–3879.
- (80) Liu, Y.; Kang, H.; Gong, X.; Jiang, L.; Liu, Y.; Wu, S. Chemical Decomposition of Epoxy Resin in Near-Critical Water by an Acid-Base Catalytic Method. *RSC Adv.* **2014**, *4* (43), 22367–22373.
- (81) Nie, W.; Liu, J.; Liu, W.; Wang, J.; Tang, T. Decomposition of Waste Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites in Molten Potassium Hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *111*, 247–256.
- (82) Dang, W.; Kubouchi, M.; Sembokuya, H.; Tsuda, K. Chemical Recycling of Glass Fiber Reinforced Epoxy Resin Cured with Amine Using Nitric Acid. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (6), 1905–1912.
- (83) Dang, W.; Kubouchi, M.; Yamamoto, S.; Sembokuya, H.; Tsuda, K. An Approach to Chemical Recycling of Epoxy Resin Cured with Amine Using Nitric Acid. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (10), 2953–2958.

- (84) Liu, Y.; Meng, L.; Huang, Y.; Du, J. Recycling of Carbon/Epoxy Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94* (5), 1912–1916.
- (85) Lei, Y. Q.; He, Z.-X.; Luo, Y.; Lu, S. N.; Li, C. J. Chemical Degradation of Bisphenol A Diglycidyl Ether/Methyl Tetrahydrophthalic Anhydride Networks by p-Toluenesulfonic-Acetic Anhydride. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *123*, 115–120.
- (86) Dang, W.; Kubouchi, M.; Yamamoto, S.; Sembokuya, H.; Arai, K.; Tsuda, K. Chemical Recycling of Amine Cured Epoxy Resin Using Nitric Acid. In *ICCM13*; 2001; pp 1–10.
- (87) Braun, D.; Von Gentzkow, W.; Rudolf, A. P. Hydrogenolytic Degradation of Thermosets. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74* (1), 25–32.
- (88) Deng, Y.; Ma, Z.; Wang, K.; Chen, J. Clean Synthesis of Adipic Acid: By Direct Oxidation of Cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Peroxytungstate-Organic Complex Catalysts. *Green Chem.* **1999**, *1* (6), 275–276.
- (89) Jones, C. W. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*; 1999. The Royal Society of Chemistry, MPG Books Ltd, UK.
- (90) Bai, Y.; Wang, Z.; Feng, L. Chemical Recycling of Carbon Fibers Reinforced Epoxy Resin Composites in Oxygen in Supercritical Water. *Mater. Des.* **2010**, *31* (2), 999–1002.
- (91) Bermejo, M. D.; Cocero, M. J. Destruction of an Industrial Wastewater by Supercritical Water Oxidation in a Transpiring Wall Reactor. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137* (2), 965–971.
- (92) Zhao, X.; Zhang, T.; Zhou, Y.; Liu, D. Preparation of Peracetic Acid from Hydrogen Peroxide. Part I: Kinetics for Peracetic Acid Synthesis and Hydrolysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *271* (1–2), 246–252.
- (93) Kubouchi, M.; Sembokuya, H.; Yamamoto, S.; Arai, K.; Tsuda, K. Decomposition of Amine Cured Epoxy Resin by Nitric Acid for Recycling. *J. Soc. Mater. Sci. Japan* **2000**, *49* (5), 488–493.
- (94) Liu, Y.; Liu, J.; Jiang, Z.; Tang, T. Chemical Recycling of Carbon Fibre Reinforced Epoxy Resin Composites in Subcritical Water: Synergistic Effect of Phenol and KOH on the Decomposition Efficiency. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (3), 214–220.
- (95) Destais-Orvoën, N.; Durand, G.; Tersac, G. Glycolysis of Epoxide-Amine Hardened Networks II - Aminoether Model Compound. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45* (16), 5473–5482.
- (96) Yang, P.; Zhou, Q.; Yuan, X. X.; Van Kasteren, J. M. N.; Wang, Y. Z. Highly Efficient Solvolysis of Epoxy Resin Using Poly(Ethylene Glycol)/NaOH Systems. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (7), 1101–1106.
- (97) Formulacion Scientific Instruments. *Physical Stability & Size Analysis of Liquid Dispersions*; 2022.

- (98) Tundo, P.; Esposito, V. *Green Chemical Reactions*; 2006. Springer, USA.
- (99) Bégin, D.; Beaudry, C.; Gérin, M. *La Substitution Des Solvants Par Le Carbonate de Propylène*; 2005.
- (100) Ahmadpour, F. Novel Peroxide Stabilizers. WO2018/092087 A1, 2018.
- (101) Mistou, N.; Perez, E.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Franceschi, S.; Pontains, P. Composition, Son Utilisation Pour Recycler Un Matériau à Base de Résine Époxyde et Procédé de Recyclage Associé, 2022. Brevet Français FR 2204854, déposé le 20/05/2022 par EXPLEO.
- (102) Mistou, N.; Perez, E.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Franceschi, S.; Pontains, P. Procédé de Recyclage d'un Préimprégné à Base de Résine Époxyde et Utilisation Associée, 2022. Brevet Français FR 2204841, déposé le 20/05/2022 par EXPLEO
- (103) Noyori, R.; Aoki, M.; Sato, K. Green Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Chem. Commun.* **2003**, No. 16.
- (104) Sato, K.; Aoki, M.; Takagi, J.; Noyori, R. Organic Solvent- and Halide-Free Oxidation of Alcohols with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Chemtracts* **1997**, 119 (50), 12386–12387.
- (105) Zhang, J.; Zhou, Q.; Jiang, X. H.; Du, A. K.; Zhao, T.; van Kasteren, J.; Wang, Y. Z. Oxidation of Natural Rubber Using a Sodium Tungstate/Acetic Acid/Hydrogen Peroxide Catalytic System. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95 (6), 1077–1082.
- (106) Zabihi, O.; Ahmadi, M.; Liu, C.; Mahmoodi, R.; Li, Q.; Naebe, M. Development of a Low Cost and Green Microwave Assisted Approach towards the Circular Carbon Fibre Composites. *Compos. Part B Eng.* **2020**, 184.
- (107) Sode, F. Analytical Methods for Peroxo Acids-a Review. *Anal. Methods* **2019**, 11 (27), 3372–3380.
- (108) Luukkonen, T.; Pehkonen, S. O. Peracids in Water Treatment: A Critical Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2017**, 47 (1), 1–39.
- (109) Leveneur, S. Catalytic Synthesis and Decomposition of Peroxycarboxylic Acids, Faculté de Technologie, Åbo Akademi, 2009.
- (110) Islam, M. M.; Ferdousi, B. N.; Okajima, T.; Ohsaka, T. Liquid Chromatographic Separation and Simultaneous Analyses of Peroxycitric Acid and Citric Acid Coexisting with Hydrogen Peroxide in the Equilibrium Mixture. *J. Chromatogr. Sci.* **2011**, 49 (1), 40–45.
- (111) Mileto, D.; Mancon, A.; Staurengi, F.; Rizzo, A.; Econdi, S.; Gismondo, M. R.; Guidotti, M. Inactivation of SARS-CoV-2 in the Liquid Phase: Are Aqueous Hydrogen Peroxide and Sodium Percarbonate Efficient Decontamination Agents? *J. Chem. Heal. Saf.* **2021**, 28 (4), 260–267.
- (112) Wypych, A.; Wypych, G. 3.9 Esters. In *Databook of solvents*; 2014; pp 324–414.

- (113) Fayet, G. Développement de Modèles QSPR Pour La Prédiction Des Propriétés d'explosibilité Des Composés Nitroaromatiques, Thèse Université Pierre et Marie Curie, 2010.
- (114) Alexandre, M. A.; Perez, E.; Lacabanne, C.; Dantras, E.; Franceschi-messant, S.; Coudeyre, D.; Garrigues, J. Formulation of Aqueous Dispersions of PEKK by a Quantitative Structure Property Relationship Approach and Application to Thermoplastic Sizing on Carbon Fibers. *Adv. Mater.* **2018**, *7* (4), 118–127.
- (115) Myles, A. J.; Feudale, R. N.; Liu, Y.; Woody, N. A.; Brown, S. D. An Introduction to Decision Tree Modeling. *J. Chemom.* **2004**, *18* (6), 275–285.
- (116) Ghasemi, J.; Saaidpour, S.; Brown, S. D. QSPR Study for Estimation of Acidity Constants of Some Aromatic Acids Derivatives Using Multiple Linear Regression (MLR) Analysis. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2007**, *805* (1–3), 27–32.
- (117) Alexandre, M. A. Optimisation Du Comportement Mécanique de Composites Structuraux PEKK / Fibres de Carbone Par Ensimage Oligomères de PEKK, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2017.
- (118) Kim, D. H.; Lee, M.; Goh, M. Enhanced and Eco-Friendly Recycling of Carbon-Fiber-Reinforced Plastics Using Water at Ambient Pressure. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (6), 2433–2440.
- (119) Grassie, N.; Guy, M. I.; Tennent, N. H. Degradation of Epoxy Polymers: Part 4- Thermal Degradation of Bisphenol-A Diglycidyl Ether Cured with Ethylene Diamine. *Polym. Degrad. Stab.* **1986**, *14* (2), 125–137.
- (120) Ernaults, E. Thermo-Oxydation de Réseaux Époxy/Amine, Thèse École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2016.
- (121) Bellenger, V.; Verdu, J. Oxidative Skeleton Breaking in Epoxy–Amine Networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30* (1), 363–374.
- (122) Damian, C.; Espuche, E.; Escoubes, M. Influence of Three Ageing Types (Thermal Oxidation, Radiochemical and Hydrolytic Ageing) on the Structure and Gas Transport Properties of Epoxy-Amine Networks. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *72* (3), 447–458.
- (123) Mailhot, B.; Morlat-Thérias, S.; Ouahioune, M.; Gardette, J. L. Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1 Photo- and Thermo-Chemical Mechanisms. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206* (5), 575–584.
- (124) Li, K.; Wang, K.; Zhan, M. S.; Xu, W. The Change of Thermal-Mechanical Properties and Chemical Structure of Ambient Cured DGEBA/TEPA under Accelerated Thermo-Oxidative Aging. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98* (11), 2340–2346.
- (125) Longiéras, N.; Sebban, M.; Palmas, P.; Rivaton, A.; Gardette, J. L. Degradation of Epoxy Resins under High Energy Electron Beam Irradiation: Radio-Oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92* (12), 2190–2197.
- (126) Galant, C.; Fayolle, B.; Kuntz, M.; Verdu, J. Thermal and Radio-Oxidation of Epoxy Coatings. *Prog. Org. Coatings* **2020**, *69* (4), 322–329.

- (127) Terekhina, S.; Mille, M.; Fayolle, B.; Colin, X. Oxidation Induced Changes in Viscoelastic Properties of a Thermostable Epoxy Matrix. *Polym. Sci. Ser. A* **2013**, *55*, 614–624.
- (128) Rasoldier, N.; Colin, X.; Verdu, J.; Bocquet, M.; Olivier, L.; Chocinski-Arnault, L.; Lafarie-Frenot, M. C. Model Systems for Thermo-Oxidised Epoxy Composite Matrices. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2008**, *39* (9), 1522–1529.
- (129) Bianga, J.; Künnemann, K. U.; Gaide, T.; Vorholt, A. J.; Seidensticker, T.; Dreimann, J. M.; Vogt, D. Thermomorphic Multiphase Systems: Switchable Solvent Mixtures for the Recovery of Homogeneous Catalysts in Batch and Flow Processes. *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25* (50), 11586–11608.
- (130) Behr, A.; Vorholt, A. J.; Rentmeister, N. Recyclable Homogeneous Catalyst for the Hydroesterification of Methyl Oleate in Thermomorphic Solvent Systems. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *99*, 38–43.
- (131) Behr, A.; Henze, G.; Johnen, L.; Awungacha, C. Advances in Thermomorphic Liquid/Liquid Recycling of Homogeneous Transition Metal Catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *285* (1–2), 20–28.
- (132) McBride, K.; Gaide, T.; Vorholt, A.; Behr, A.; Sundmacher, K. Thermomorphic Solvent Selection for Homogeneous Catalyst Recovery Based on COSMO-RS. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2016**, *99*, 97–106.
- (133) Pozegic, T. R.; Huntley, S.; Longana, M. L.; He, S.; Bandara, R. M. I.; King, S. G.; Hamerton, I. Improving Dispersion of Recycled Discontinuous Carbon Fibres to Increase Fibre Throughput in the HiPerDiF Process. *Materials (Basel)*. **2020**, *13* (7).
- (134) Oliveux, G.; Bailleul, J. L.; Gillet, A.; Mantaux, O.; Leeke, G. A. Recovery and Reuse of Discontinuous Carbon Fibres by Solvolysis: Realignment and Properties of Remanufactured Materials. *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *139*, 99–108.
- (135) Yu, H.; Potter, K. D.; Wisnom, M. R. A Novel Manufacturing Method Foraligned Short Fibre Composite. In *15th European conference on composite materials; 2012*.
- (136) Sunny, T.; Pickering, K. L.; Lim, S. H. Alignment of Short Fibres: An Overview. **2017**. Conference : International Conference on Processing and Fabrication of Advanced materials XXV.
- (137) Mantaux, O.; Gillet, A.; PEDROS, M. Method for Unweaving and Realigning Carbon Fibres. WO 2016/066975 A1, 2016.
- (138) Tiwari, S.; Bijwe, J. Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. *Procedia Technol.* **2014**, *14*, 505–512.
- (139) Richmond, T. Composites Techniques Avec Renforts Bambou Continus et Matrice Polymère 3D Biosourcée : Élaboration et Comportement Mécanique, Thèse Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 2021.
- (140) Richmond, T.; Lods, L.; Dandurand, J.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Durand, J. M.; Sherwood, E.; Pontains, P. Thermal and Mechanical Performances of Bamboo Strip.

- Mater. Res. Express* **2021**, 8.
- (141) Cukierman, S.; Halary, J. L.; Monnerie, L. Molecular Analysis of the Viscoelastic Properties of Epoxy Networks as Deduced from the Study of Model Systems. *J. Non. Cryst. Solids* **1991**, 131–133 (PART 2), 898–905.
- (142) Williams, J. G. The Beta Relaxation in Epoxy Resin-based Networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23 (12), 3433–3444.
- (143) Richmond, T.; Lods, L.; Dandurand, J.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Malburet, S.; Graillot, A.; Durand, J. M.; Sherwood, E.; Ponteins, P. Physical and Dynamic Mechanical Properties of Continuous Bamboo Reinforcement/Bio-Based Epoxy Composites. *Mater. Res. Express* **2022**, 9 (1).
- (144) Alexandre, M. A.; Dantras, E.; Lacabanne, C.; Perez, E.; Franceschi, S.; Coudeyre, D. Effect of PEKK Oligomers Sizing on the Dynamic Mechanical Behavior of Poly(Ether Ketone Ketone)/Carbon Fiber Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, 137 (24).





# Liste des tableaux

Tableau 1. Formule de prépolymères époxydes courants <sup>29</sup> .....	13
Tableau 2. Evolution des propriétés de matrices polyépoxy en fonction de la densité de réticulation <sup>38</sup> .....	16
Tableau 3. Formule de durcisseurs amines .....	17
Tableau 4. Formule de durcisseurs anhydrides d'acide .....	18
Tableau 5. Proportion des différents produits de dégradation en fonction de la température de pyrolyse <sup>54</sup> .....	23
Tableau 6. Matériaux utilisés durant l'étude .....	39
Tableau 7. Composition des matrices polyépoxy modèles.....	40
Tableau 8. Cycle de mise en œuvre des matrices polyépoxy modèles.....	40
Tableau 9. Propriété de la fibre de carbone issue du CFRP .....	42
Tableau 10. Composition de la matrice polyépoxy biosourcée FormuLITE.....	44
Tableau 11. Produits chimiques utilisés .....	45
Tableau 12. Taux de dégradation (TDM) du composite pour différentes compositions et conditions de mise en œuvre.....	57
Tableau 13. Détails des paramètres d'entrée expérimentaux .....	66
Tableau 14. Détails des paramètres d'entrée calculés .....	67
Tableau 15. Oxydation de différents réseaux polyépoxy par le système S7 à 70 °C .....	74
Tableau 16. Composition élémentaire du dépôt sur les fibres de carbone .....	93
Tableau 17. Proportions des composantes du carbone C1s en surface des fibres de carbone .....	95
Tableau 18. Comparaison des propriétés mécaniques entre la fibre initiale et la fibre désensimée .....	99
Tableau 19. Valeur moyenne du taux de renfort des composites étudiés par analyse mécanique dynamique .....	105

## Liste des figures

Figure 1. Unité répétitive du polyacrylonitrile ou PAN.....	6
Figure 2. Structure proposée par Takahagi et al. <sup>1</sup> .....	7
Figure 3. Fonction époxyde .....	8
Figure 4. Réaction de synthèse du Diglycidyl Ether de Bisphénol A <sup>20</sup> .....	9
Figure 5. Mécanisme de réticulation d'un réseau époxyde-amine <sup>21,22</sup> .....	10
Figure 6. Réaction d'éthérification entre un alcool secondaire et un époxyde .....	11
Figure 7. Modélisation d'un réseau polyépoxy réticulé par un durcisseur amine <sup>21</sup> .....	11
Figure 8. Mécanisme de réticulation d'un réseau époxyde-anhydride <sup>26</sup> .....	12
Figure 9. Evolution du temps de dégradation en fonction du ratio amine/époxyde pour un même couple prépolymère/durcisseur <sup>31</sup> .....	15
Figure 10. Evolution de la demande en CFRP dans le secteur aéronautique (en noir) comparé au gisement mondial de déchet des CFRP entre 2016 et 2050 <sup>40</sup> (en gris) .....	19
Figure 11. Résistance à la rupture de fibres de carbone : vierges et recyclées par différents cycles de pyrolyse - fibres de 10 mm de longueur (couleur foncé) et 20 mm de longueur (couleur claire) <sup>53</sup> .....	22
Figure 12. Gonflement d'une matrice polyépoxy dans différents solvants à 180 °C pendant 6 heures <sup>76</sup> .....	26
Figure 13. Mécanisme de clivage des réseaux époxy-amine sous conditions oxydantes <sup>71</sup> ....	27
Figure 14. Schéma de la rupture de la liaison covalente C-N par action d'un réactif <sup>76</sup> .....	29
Figure 15. Schéma du mécanisme d'attaque sur un réseau époxy-amine <sup>82</sup> .....	30
Figure 16. Mécanisme d'Hitachi Chemical <sup>74</sup> .....	31
Figure 17. Mécanisme de clivage de la fonction éther (De = -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -) <sup>72</sup> .....	33
Figure 18. Mécanisme de dégradation probable d'un réseau époxy-anhydride par transéthérification <sup>87</sup> .....	34
Figure 19. Potentiel de réchauffement global pour différents procédés de recyclage des composites renforcés en fibres de carbone <sup>57</sup> .....	36
Figure 20. Préimprégné CFRP .....	41

Figure 21. Schéma du montage conservant l'alignement des fibres.....	43
Figure 22. Thermogramme ATG du composite CFRP et de la fibre de carbone utilisée comme renfort dans ce CFRP .....	46
Figure 23. Principe de mesure du Turbiscan Lab <sup>97</sup> .....	47
Figure 24. Courbe modèle obtenue lors du recyclage d'un échantillon CFRP dans la solution (CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Acide citrique) – TFR : Temps de fin de réaction – R1 et R2 : régression linéaire.	48
Figure 25. Formule du carbonate de propylène .....	56
Figure 26. Formule d'un peracide.....	58
Figure 27. Réaction de formation de l'acide percitrique <sup>12</sup> .....	58
Figure 28. Fibres de carbone recyclées par le système S7 à 70 °C .....	59
Figure 29. Evolution de la turbidité au cours de la réaction - Système S7 .....	60
Figure 30. Evolution de la turbidité de différents systèmes réactionnels au cours du temps (TFR : temps de fin de réaction).....	62
Figure 31. Evolution de la turbidité au cours du temps du système S7 avec et sans préchauffage.....	63
Figure 32. Evolution du taux de dégradation TDM du composite, en milieu oxydant, au cours du temps dans les conditions du système S7 .....	64
Figure 33. Validation croisée du temps de fin de réaction TFR (60,70,80 °C) .....	69
Figure 34. Evolution de la turbidité au cours du temps à 70 °C et 80 °C.....	70
Figure 35. Evolution de la transmission et du ratio de la matrice du composite du système S7 à 60 °C.....	71
Figure 36. Validation croisée du temps de fin de réaction (60 °C) .....	72
Figure 37. Spectre infrarouge de la matrice CFRP a) initiale b) dépolymérisée par le système S7 à 70 °C.....	75
Figure 38. Spectre infrarouge du réseau TGDDM-DICY a) initial b) matrice dépolymérisée par le système S7 après 24h à 70 °C .....	76
Figure 39. Mécanisme de réticulation d'un réseau TGDDM/DICY <sup>119</sup> .....	77
Figure 40. Scission homolytique de l'acide percitrique.....	77
Figure 41. Proposition de mécanisme d'oxydation du réseau polyépoxy TGDDM/DICY .....	78

## Liste des figures

---

Figure 42. Principe de fonctionnement des systèmes thermomorphes <sup>129</sup> .....	81
Figure 43. Diagramme de phase du système thermomorphe eau / carbonate de propylène	81
Figure 44. Spectre RMN proton du carbonate de propylène a) initial b) après distillation.....	83
Figure 45. Schéma récapitulatif du procédé de recyclage d'un échantillon composite CFRP .	84
Figure 46. Images MEB des fibres de carbone A) initiales B) désensimées par DMSO C) recyclées par le système CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durant 24 h à 90 °C D) recyclées par le système CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NaOH E) recyclées par le système CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AT F) recyclées par le système CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AC .....	89
Figure 47. Images MEB A) fibres initiales désensimées par DMSO. Fibres recyclées par le système CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AC 24h B) à 60 °C, C) à 70 °C D) à 90 °C.....	91
Figure 48. Images MEB des fibres A) initiales désensimées par DMSO. Fibres recyclées par le système CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AC à 70 °C B), 15h C) 18h D) 24h .....	92
Figure 49. Images MEB du dépôt de la suspension sur les fibres de carbone : A) fibres initiales B) fibres déposées 24h dans le milieu CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AC après un premier recyclage de 24h .....	93
Figure 50. Spectres C1s de surface pour a) la fibre ensimée b) la fibre désensimée.....	95
Figure 51. Spectres C1s de surface pour a) la fibre initiale désensimée, b) la fibre recyclée 24h dans CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AC à 60 °C .....	96
Figure 52. Courbe contrainte déformation typique de fibres de carbone recyclées avec CP/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /AC 24h à 60 °C .....	97
Figure 53. Image MEB : interface fibres initiales / matrice polyépoxy biosourcée.....	102
Figure 54. Image MEB : interface fibres recyclées / matrice polyépoxy biosourcée .....	103
Figure 55. Image MEB : interface fibres partiellement recyclées / matrice polyépoxy biosourcée.....	104
Figure 56. Thermogrammes AMD en cisaillement du composite fibres de carbone initiales / matrice polyépoxy biosourcée .....	106
Figure 57. Thermogrammes AMD en cisaillement du composite fibres de carbone recyclées / matrice polyépoxy biosourcée.....	108
Figure 58. Thermogrammes AMD en cisaillement du composite fibres de carbone partiellement recyclées / matrice polyépoxy biosourcée .....	109
Figure 59. Thermogrammes AMD en cisaillement de la matrice polyépoxy biosourcée et du composite fibres de carbone recyclées / matrice polyépoxy biosourcée .....	110

Figure 60. Histogramme du module conservatif  $G'$  entre un composite renforcé de fibres de carbone ensimées et renforcé de fibres de carbone recyclées pour 3 températures ..... 111

Figure 61. Thermogrammes AMD de  $G'$  des composites renforcés de fibres de carbone initiales ensimées et de fibres de carbone recyclées ..... 112

Figure 62. Evolution de la température et de l'aire du mode de relaxation  $\alpha$  de la matrice polyépoxy biosourcée et des composites renforcés de fibres initiales et recyclées ..... 113



**TITLE : Low environmental impact recycling process of continuous carbon fibers from epoxy/unidirectional carbon fibers structural composites**

**ABSTRACT :** The aim of this thesis is the tailoring and implementation of a low environmental impact recycling process of structural epoxy / unidirectional continuous carbon fibers (CF). Thermogravimetric and turbidimetric analysis, allowed us to assess the efficiency of the reactive formulas developed in the laboratory. The reaction medium made with propylene carbonate, hydrogen peroxide and citric acid was optimized by quantitative structure-property relationships (QSPR). The reactive formulation can depolymerize the epoxy matrix of a one-ply composite in less than 24 hours at 60 °C under atmospheric pressure. The process recovers continuous carbon fibers; their length only depends on the shape of the reactor.

By using different models of epoxy matrices, the selectivity of the solution was determined, and a reaction mechanism was proposed. The latter shows the cleavage of C-N bonds due to network oxidation and the formation of N-H reactive functions, allowing chemical reactions to revalorize the depolymerized matrix.

Recycled carbon fibers were analysed by scanning electron microscopy (SEM) and tensile tests. They exhibit a clean surface and 89 % of the Young Modulus of virgin sized carbon fibers was maintained.

Recycled continuous carbon fibers were used to develop biobased epoxy matrix composites. Virgin carbon fibers composites using the same biobased matrix were used as reference. SEM analysis of cryo-fractured composites show a similar CF/matrix continuity. At glassy state, the shear conservative modulus was measured by dynamic mechanical analysis (DMA) with a value of 3.2 GPa for recovered carbon fibers composites and 4.1 GPa for original carbon fibers composites. This deviation is due to lack of sizing of the recycled CF. The results show the performance and the significance of continuous CF recycling for the development of technical composites.

This research project was carried out within a CIFRE / ANRT PhD contract, involving Expleo company and the research teams of SMODD / IMPRCP and PHYPOL / CIRIMAT at Université Paul Sabatier-Toulouse 3.



**TITRE : Recyclage à faible impact environnemental de fibres de carbone continues, issues de composites structuraux époxy/nappes de carbone**

**RESUME :** Ces travaux de thèse concernent la conception et la mise en œuvre d'un procédé chimique de recyclage de composites structuraux époxy / fibres de carbone continues à faible impact environnemental. L'efficacité de différentes formulations réactives oxydantes, développées au sein du laboratoire, a été évaluée par Analyse Thermogravimétrique et Turbidimétrie. La solution retenue, constituée de carbonate de propylène, de peroxyde d'hydrogène et d'acide citrique a été optimisée par étude de relations quantitatives structure-propriété (QSPR). Le milieu réactionnel formulé permet de dépolymériser la matrice polyépoxy d'un composite monopli en moins de 24 heures à 60 °C et à pression atmosphérique. Il permet également la récupération de fibres continues dont la longueur n'est limitée que par la morphologie du réacteur utilisé.

A partir de la mise en œuvre de matrices polyépoxy modèles, la sélectivité du milieu a été déterminée, et un mécanisme réactionnel a pu être proposé. Ce dernier met en évidence la rupture des liaisons C-N lors de l'oxydation du réseau et la formation de fonctions réactives N-H, dont la nature permet d'envisager des voies chimiques de revalorisation de la matrice dépolymérisée.

Les fibres de carbone recyclées, analysées par microscope électronique à balayage et essais de traction, présentent une surface de fibre propre et conservent 89 % de la valeur du module d'Young des fibres initiales désensimées.

Les fibres de carbone continues récupérées ont été utilisées pour la mise en œuvre de composites à matrice polyépoxy biosourcée. Des composites élaborés avec la même matrice, mais avec des fibres de carbone initiales, ont été utilisés comme référence. L'analyse MEB des cryofractures de ces matériaux montre une continuité fibre / matrice analogue. Le module conservatif en cisaillement du composite à l'état vitreux, a été mesuré par analyse mécanique dynamique. Sa valeur est de 3,2 GPa pour le composite avec fibres recyclées contre 4,1 GPa pour un composite avec fibres initiales ensimées. Cet écart s'explique par l'absence d'ensimage des fibres recyclées. Ces résultats montrent les performances et l'intérêt du recyclage des fibres de carbone continues pour la mise en œuvre de composites techniques.

Cette recherche a été menée dans le cadre d'une convention CIFRE / ANRT, impliquant la société Expleo et les équipes de recherche SMOOD / IMRCP et PHYPOL / CIRIMAT à l'université Paul Sabatier-Toulouse 3.