

### Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé Andréa Oliveira Nunes

### ► To cite this version:

Andréa Oliveira Nunes. Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapothermolyse, optimisation du procédé. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2015. Français. NNT : 2015EMAC0006 . tel-02003515

### HAL Id: tel-02003515 https://theses.hal.science/tel-02003515

Submitted on 1 Feb 2019

**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.





### En vue de l'obtention du

# DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse

### Présentée et soutenue par : Andréa OLIVEIRA NUNES

le mardi 3 novembre 2015

### Titre :

Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé

**École doctorale et discipline ou spécialité :** ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

**Unité de recherche :** Centre RAPSODEE, CNRS UMR 5302, École des Mines d'Albi-Carmaux

### Directeur/trice(s) de Thèse :

Radu BARNA - Directeur, École des Mines d'Albi-Carmaux Yannick SOUDAIS - Co-directeur, École des Mines d'Albi-Carmaux

#### Jury :

Gérard BERNHART - Professeur, École des Mines d'Albi-Carmaux Président C. Gisèle. JUNG - Dr. Sc., Senior Research Fellow, Université Libre de Bruxelles Rapporteur Vagner R. BOTARO - Professeur, Universidade Federal de São Carlos Rapporteur Pierre-Marie GUINEHEUC - Consultant senior, Efficient Innovation Examinateur Serge DA SILVA - Dr., Directeur de la Recherche, Alpha Recyclage Composites Examinateur Yann BUZARE - Ingénieur Projet Développement, Toray Carbon Fibers Examinateur André KUNEGEL - Ingénieur Traitement thermique des déchets, ADEME Invité Laura PECH - Directrice générale, Alpha Recyclage Composites Invité

"Tout obstacle renforce la détermination. Celui qui s'est fixé un but n'en change pas."

Léonard de Vinci

Aos meus pais, Dimas e Edileuza que há muito sorriram ao meu primeiro choro e choraram ao meu primeiro sorriso. Muitas vezes trabalharam dobrado, sacrificando seus sonhos em favor dos meus. Para vocês que me ajudaram a superar as minhas decepções e aplaudiram minhas conquistas. Não somente pais, mas verdadeiros amigos!

À mes parents, Dimas et Edileuza, qui ont souri à mes premiers pleurs et ont pleuré avec mon premier sourire. À vous qui souvent avez beaucoup travaillé, sacrifiant leurs rêves en faveur des miens. Pour vous qui m'avez toujours aidée à surmonter mes déceptions et m'avez toujours félicitée pour mes réalisations. Vous êtes non seulement mes parents mais aussi de véritables amis!

### Remerciements

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide et l'encouragement de nombreuses personnes. C'est pourquoi je voudrais adresser mes sincères remerciements à ceux qui ont contribué à l'élaboration de mon mémoire.

Je tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement mes encadrants de thèse, M. Radu Barna et Yannick Soudais pour m'avoir accueillie comme doctorante et de m'encadrer tout au long de ces trois ans. Merci à vous pour votre aide et vos compétences scientifiques. Je tiens particulièrement à remercier Yannick Soudais qui a toujours été présent pour me soutenir et m'orienter au cours de l'élaboration de cette thèse. Je dois également remercier Maria Inês Ré qui m'a transmis l'offre pour le poste de doctorante de cette thèse et qui était toujours disponible pour m'écouter et m'conseiller.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres de jury et aux deux rapporteurs (Céline Gisèle Jung et Vagner Roberto Botaro) d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie aussi les entreprises Alpha Recyclage Composites et l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) pour le financement de cette thèse et également le Centre RAPSODEE et l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux de m'avoir accueillie et offert tous les moyens pour la réalisation de ces travaux de recherches.

Mes remerciements s'adressent maintenant à toute l'équipe du Centre RAPSODEE qui m'a aidé à l'exécution des analyses et des taches essentielles pour la conclusion de cette thèse. Un merci spécial aux techniciens Celine Boachon, Jean-Marie Sabatier et aux ingénieurs Christine Rolland et Nathalie Lyczko. Je remercie très sincèrement l'équipe liée directement au four de vapo-thermolyse (PRITherm), Mickael Ribeiro, Arezki Bounaceur et Christelle Girardet, pour leur aide, encouragements et les moments agréables échangés ensembles. Je ne peux pas oublier de remercier les secrétaires du centre (Valérie Veres, Chrystel Auriol, Anne-Marie Fontes) pour leurs sourires, leur gentillesse et disponibilité.

Je remercie également les stagiaires qui, dans le cadre de leurs travaux de stage, ont su apporter, chacun à leur manière, leur contribution dans cette thèse et m'ont aussi aidé à développer mon sens de l'encadrement : Yuting Yang, Luciano Viana, Amélie Plantade, Amanda de Campos, Rhayam Oliveira, Claudia Wieser et Bruno João. Je les remercie tous pour le travail réalisé. « Un ami c'est une personne qui reste dans ta vie malgré la distance et les années »

Pendant ce séjour en France, j'ai eu l'opportunité de me faire beaucoup d'ami(e)s. Ils ont été essentiels pour l'achèvement de cette thèse. Merci aux doctorants qui ont partagé jour après jour avec moi les instants de chaque moment : Marta, Marion, Chaima, Brieuc, Marwa, Lucia, Hugo, Haithem, Fanny, Leonard, William, Graciela, Margot, Maxime. Encore un Merci à Brieuc, Chaima et Christelle aussi pour leur aide sur mes doutes de français. Merci également à la communauté brésilienne : Suenia, Jacqueline, Bruna, Nayane, Zênia, Paulo, le français (Benjamin) et l'italien (Raffaelle) qui aujourd'hui font aussi partie de cette famille brésilienne. Merci à vous tous, mes amis, pour tous les moments partagés, les soirées, pour chaque mot d'encouragement, chaque geste d'affection et d'amitié. Vous m'avez aidé à surmonter toutes les difficultés de cette thèse, ainsi que la distance de mon pays.

Encore un merci tout particulier à Paulo, nous avons commencé tout ce chemin ensemble et tu as toujours été là pour moi. Merci pour ta complicité, pour tous les moments agréables, d'avoir cuisiner pour moi et pour tous les bières et voyages qu'on a partagés ensemble.

Merci à mes amis qui sont restés au Brésil mais n'étaient jamais bien loin. Mes amis du Bonde (Joyce, Gilvan, Geraldo, Thuanny et Paulo Victor) et mes amis du CEFET (Alexandre Mariana, Everton et Annalu), ils ont toujours été présents pour me soutenir. Merci pour toutes les discussions sur whatsapp qui m'ont fait beaucoup rigoler et oublier parfois la thèse.

J'exprime aussi toute ma gratitude à l'équipe du laboratoire LEACQ - Brésil (Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade) où j'ai débuté la vie scientifique et où j'ai appris le goût pour la recherche. Merci à Josette de Sousa Melo et Magna Angélica Sousa.

Enfin je tiens à remercier ma famille, en particulier ma mère, mon père et mon frère qui ont toujours soutenu et encouragé tous mes projets, mes idées et ma volonté de faire cette thèse aussi loin d'eux. Votre présence, si lointaine par l'espace mais si proche par le coeur, aura tellement été importante pour moi pour me permettre d'arriver à la fin de cette thèse. Merci pour votre patience, compréhension, encouragements et affection. Je vous dédie ce mémoire de thèse.

Merci à vous tous, vous que j'ai cité ou ceux que je n'ai pas nominalement mentionnés, qui avaient contribué directement ou indirectement à la réalisation de cette thèse.

Je vous emmènerai tous dans mon cœur.

Muito Obrigada !!!

### Résumé - Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapothermolyse, optimisation du procédé.

La demande mondiale en fibre de carbone est estimée à 89 000 tonnes en 2020. Une quantité croissante de déchets de composites renforcés à fibres de carbone (PRFC) est donc attendue. Le recyclage des fibres de carbone, produits de forte valeur ajoutée, contenues dans les composites, présente des avantages économiques et environnementaux qui sont aujourd'hui la force motrice pour le développement des filières de recyclage. L'objectif est de récupérer les fibres de carbone afin de pouvoir envisager un réemploi dans d'autres applications. Leurs propriétés mécaniques et structurales doivent être le plus proche possible de celles des fibres neuves. C'est dans ce but que le procédé de vapo-thermolyse a été développé au sein du laboratoire RAPSODEE. La vapo-thermolyse est le procédé qui combine la pyrolyse et la vapeur d'eau surchauffée à pression ambiante afin de décomposer la matrice organique du composite. Le travail a consisté à effectuer une étude de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote sur la valorisation des composites à fibres de carbone par le procédé de vapo-thermolyse. Notre étude se focalise sur les composites thermoplastiques provenant des chutes de fabrication. Deux types de composites, disponibles en industrie, avec les matrices polyamide 6 et polysulfure de phénylène ont été utilisées. Les analyses thermogravimétriques et l'étude cinétique ont permis une compréhension initiale du comportement thermique des composites et ont prouvé l'efficacité de la présence de la vapeur d'eau. A l'échelle pilote, des plans d'expériences ont été effectués pour déterminer les meilleures conditions opératoires du procédé de vapo-thermolyse, en regardant l'efficacité de la dégradation des résines polymériques et la qualité des fibres obtenues. Les fibres récupérées avec les conditions opératoires optimales sont propres, régulières et similaires aux fibres neuves. Elles conservent plus de 80 % de leur résistance à la traction initiale. Les liquides et gaz sortants du procédé ont été identifiés et quantifiés. A la fin, une analyse du cycle de vie (ACV) a permis de comparer les impacts environnementaux d'un scénario sans recyclage des composites à un autre avec recyclage par le procédé de vapo-thermolyse. Cette étude montre que la valorisation des composites par récupération des fibres de carbone, amène des avantages évidents d'un point de vue environnemental.

Mots clés : composite, matrice organique, fibre de carbone, valorisation déchet, vapo-thermolyse, pyrolyse

### Abstract - Carbon fiber reinforced composites: recovery of carbon fiber by steamthermolysis, optimization of the process.

The global demand for carbon fiber is forecast to rise to 89,000 tonnes by 2020, therefore an increasing amount of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) waste is expect to be generated. Recycling of carbon fibers, a high value added material, from the composite waste offers both environmental and economic incentives for the development of recycling routes. The aim is to recover the carbon fibers, as close as possible to their initial state, in order to envisage a reuse in other applications. For this purpose, steam-themolysis has been developed at RAPSODEE Laboratory. Steam-thermolysis is a process that combines pyrolysis and superheated steam at atmospheric pressure to decompose the organic matrix of the composite. The work consists of a study of recovering carbon fibers by steam-thermolysis of the composites at both the laboratory and pilot scale. In this work the samples under investigation includes thermoplastic composites from manufacturing cut-offs. Two commercially available composites of polyamide and polyphenylene sulfide resins was studied. Thermogravimetric analyses and kinetic studies were conducted to understand the thermal behavior of the samples and to prove the efficiency of the steam-thermolysis compared to conventional pyrolysis. At the pilot scale, an experimental design was carried out to determine the best possible operational conditions of the steamthermolysis process in terms of the removal efficiency of the polymer matrix and the quality of the recovered carbon fibers. The carbon fibers recovered from the optimized steam-thermolysis process presented a resin free and uniform surface. They retained over 80 % of their original tensile strength. The outgoing liquids and gases of the process were identified and quantified. Finally, a life cycle assessment (LCA) was performed to compare a scenario without recycling with one where the composites are recycled by steam-thermolysis. According to this study, the recycling of CFRP, with recovery of carbon fibers, provides clear environmental advantages.

Key words: composite, organic matrix, carbon fibers, waste valorization, steam-thermolysis, pyrolysis

# Table des Matières

Nom	ienclature	7
Intro	oduction générale	11
<u>Char</u>	<u>pitre 1</u> Etat de l'art des matériaux composites et leur valorisation	15
1.1	LES MATERIAUX COMPOSITES	17
1.1	1.1 Les Matrices	18
1.1	1.2 Les Renforts	21
1.1	1.3 Les préimprégnés	24
1.2	MARCHÉ DES PRFC - Polymères Renforcés de Fibres de Carbone	25
1.3	LA CONTRAINTE DU RECYCLAGE	26
1.4	PROCÉDÉS DE RECYCLAGE DES MATÉRIAUX COMPOSITES	28
1.4	4.1 Recyclage Mécanique	28
1.4	4.2 Recyclage Chimique	30
1.4	4.3 Recyclage Thermique	35
1.5	CONCLUSIONS	42
1.6	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43
Char	nitro 2 Matáriaux at máthada da l'assai da traction sur los monofilan	onte
doc f	<u>phiez</u> Materiaux et methoue de ressar de traction sur les monoman	101115
ues 1	INTRODUCTION	47 F1
2.1		51
2.2	MAIERIAUX	54
2.4	2.1 Composites Thermoduraissables	
2.4	2.2 Composites Thermoun cissables	
2.3 CADI	METHODE DE L'ESSAI DE TRACTION SUR LE MONOFILAMENTS DES FIDRES DE	50
	DUNE	<b>59</b>
2	2.2 Protocolo ovnárimontal	50
2		
2.4		01 62
2.5	KEFERENCES DIDLIOURAI IIIQUES	02
<u>Char</u>	<u>pitre 3</u> Etude de la dégradation des composites à l'échelle laboratoire	63
3.1	INTRODUCTION	65
3.2	DEGRADATION CHIMIQUE	65
3.2	2.1 Principe de la technique	65
3.2	2.2 Résultats	66
3.3	ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	68
3.3	3.1 Principe de la technique	68
3.3	3.2 Résultats des analyses thermogravimétriques des composites	69
3.3	3.3 Comparaison entre la vapo-thermolyse et la pyrolyse	72
3.3	3.4 Chaleur de Réaction – Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	75
3.4	ETUDE CINETIQUE	77
3.4	4.1 Théorie cinétique	77
3.4	4.2 Méthode Kissinger	80
3.4	4.3 Application de la méthode Kissinger	80
3.4	4.4 Méthode IKP (Invariant Kinetic Parameters)	83
3.4	4.5 Application de la méthode IKP	85
3.5		91
3.6	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	94

<u>Chapitre 4</u> Etude de la dégradation thermique des composites par	vapo-			
thermolyse à l'échelle pilote – optimisation du procédé				
4.1 INTRODUCTION	99			
4.2 LE PILOTE THERMOGRAVIMETRIQUE (PRITherm)	100			
4.2.1 Four vapo-thermolyse PRITherm	100			
4.2.2 Modélisation sous COMSOL des transferts de chaleur et écoulement des fluides a	u sein			
du four de vapo-thermolyse	102			
4.3 PLAN D'EXPERIENCE (Composite PA 6 et Composite PPS)	103			
4.3.1 La méthode de Taguchi	104			
4.3.2 Plans d'expériences – composite PA 6	105			
4.3.3 Plan d'expériences composite PPS	127			
4.4 ESSAIS DE MELANGES DE COMPOSITES	139			
4.5 MISE EN ŒUVRE DES FIBRES RECYCLEES DANS DES NOUVEAUX COMPOSITES	144			
4.6 CONCLUSIONS	146			
4.7 REFERENCES BIBLIUGRAPHIQUES	148			
<u>Chapitre 5</u> Caractérisation des sortants du procédé de vapo-thermolyse et	bilan			
de matière	149			
5.1 INTRODUCTION	151			
5.2 CARACTERISATION DU SOLIDE (fibres de carbone)	152			
5.2.1 Microanalyse X (EDS – spectrométrie à dispersion d'énergie)	152			
5.2.2 ICP-OES (spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif)	155			
5.2.3 Analyses élémentaires CHSNS/O	157			
5.3 CARACTERISATION DES GAZ	160			
5.3.1 Principe de l'analyse μ – GC	160			
5.3.2 Gaz issus de la vapo-thermolyse du composite PA6	160			
5.3.3 Gaz issus de la vapo-thermolyse du composite PPS	162			
5.4 CARACTERISATION DES LIQUIDES	165			
5.4.1 Principe de l'analyse par GC-MS	165			
5.4.2 Principe de l'analyse Karl Fischer	165			
5.4.3 Liquide récupéré de la vapo-thermolyse du composite PA6	166			
5.4.4 Liquide récupéré de la vapo-thermolyse du composite PPS	169			
5.5 BILAN DE MATIERE	171			
5.6 CONCLUSIONS	173			
5.7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	174			
Chanitre 6 Analyse du cycle de vie	177			
6.1 INTRODUCTION	179			
6.2 METHODOLOGIE D'ANALYSE DE CYCLE DE VIE (ACV)	179			
6.3 OBJECTIFS ET CHAMP DE L'ETUDE	183			
6.3.1 Unité fonctionnelle				
6.3.2 Description des deux différentes filières (scénarios)	183			
6.4 CALCUL DE L'INVENTAIRE : recueil de données et hypothèses	187			
6.4.1 Phase de fabrication	188			
6.4.2 Phase de recyclage	190			
6.4.3 Phase de fin de vie	194			
6.5 EVALUATION DES IMPACTS	196			
6.6 ANALYSE DES RESULTATS	199			
6.6.1 Interprétation des résultats obtenus avec la méthode CML-IA baseline	199			
6.6.2 Fiabilité de l'étude	206			
6.7 CONCLUSIONS	211			
6.8 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	212			
Conclusions générales et perspectives	215			

Annexe I - Fiches techniques des matériaux221
Annexe II - Calcul du débit massique de vapeur d'eau lié avec l'humidité relative du mélange humide (azote + eau)251
Annexe III - Analyse thermogravimétrique de la fibre de carbone T700SC252
Annexe IV - Valeurs de S <sub>j</sub> pour les 17 fonctions cinétiques d'avancement en vapo- thermolyse et en pyrolyse
Annexe V - Modélisation sous COMSOL des transferts de chaleur et écoulement des fluides au sein du four de vapo-thermolyse255
Annexe VI - MEB - Fibres récupérées de chaque condition opératoire du plan d'expériences L4 pour composite PA 6
Annexe VII - MEB - Fibres récupérées des essais supplémentaires en vapo-thermolyse pour composite PPS
Annexe VIII - MEB – Fibres de carbone vierges
Annexe IX - MEB - Fibres de carbone récupérées du traitement du mélange (sans PPS) par vapo-thermolyse
Annexe X - Machine de découpage au jet d'eau Byjet Pro 3015270
Liste des Figures
Liste des Tableaux277

## Nomenclature

### Abréviations

ACV	Analyse du Cycle de Vie
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maitrise d'Energie
ADP	Abiotic Depletion Potential
AP	Acidification Potential
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
CET	Centre d'Enfouissement Technique
CFC-11	Trichlorofluorométhane (Chlorofluorocarbure)
СМС	Composite à Matrice Céramique
СММ	Composite à Matrice Métallique
СМО	Composite à Matrice Organique
D3E	Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques
DGEBA	DiGlycidyl Éther de Bisphénol A
DSC	Differential Scanning Calorimetry / Calorimétrie Différentielle à
	Balayage
DTG	Thermogravimétrie Différentielle
EC	Commission Européenne
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy / Spectrométrie à dispersion d'énergie
ELV	End-of-Live Vehicles
EN	Norme Européenne
GC-MS	Chromatographie Gazeuse / Spectrométrie de Masse
GNC	Gaz Non-Condensables
GWP	Global Warming Potential
HM	Haut Module
HR	Haute Résistance
НТР	Human Toxicity Potential
ICA	Institut Clément Ader
ICP-OES	Spectrométrie d'Emission Optique à Plasma à Couplage Inductif
IKP	Invariant Kinetic Parameters

IM	Module Intermédiaire
ISO	International Organization for Standardization
kg 1,4 DB eq	Kilogrammes de 1,4-dichlorobenzène équivalents
kg Sb eq	Kilogrammes d'équivalent Antimoine
LRI	Liquid Resin Infusion
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MOV	Matières Organiques Volatiles
NP	Nutrification Potential
ODP	Ozone Depletion Potential
PA-6.6	Polyamide 6,6
PA6	Polyamide 6
PAN	Polyacrylonitrile
PE	Polyéthylène
PEEK	Polyéther-éther cétone
PEI	Polyétherimide
PES	Polyéthersulfone
РОСР	Photochemical Ozone Creation Potential
РР	Polypropylène
PPS	Polysulfure de phénylène
PRFC	Polymère Renforcé de Fibres de Carbone
PRITherm	Pilote de Recherche Instrumenté Thermogravimétrique
RAPSODEE	Laboratoire de Recherche d'Albi en Génie des Procédés des Solide
	Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement
RTM	Resin Transfer Molding
TG	Thermogravimétrie
THM	Très Haut Module
UD	Unidirectionnel
UF	Unité Fonctionnelle
UG	Usage Général
VHU	Véhicules Hors d'Usage
WEEE	Waste Electrical and Electronical Equipement
WFD	Waste Framework Directive
μ-GC	Micro-Chromatographie gazeuze

### Symboles

А	Facteur pré-exponentiel
$A_{inv}$	Facteur pré-exponentiel invariant
Е	Energie d'activation
Einv	Energie d'activation invariant
$\mathbf{E}\mathbf{f}_{i}$	Facteur d'effet d'une substance
k	Constante de vitesse
m <sub>composite</sub>	Masse de composite initiale introduite dans le four
m <sub>fibres</sub>	Masse de fibres de carbone récupérées
m <sub>gaz</sub>	Masse de la fraction de gaz non-condensable.
mliquide	Masse de la phase condensée
mvap eau	Masse d'eau envoyée lors du procédé de vapo-thermolyse
$P_j$	Probabilité associé à chaque fonction Cinétique
Q <sub>mH2O</sub>	Dédit de la vapeur d'eau g/h
Q <sub>N2</sub>	Débit d'azote L/min
R	Constante des gaz parfaits
r	Taux de dégradation de la matrice
Т	Température
t	Temps ou durée du palier isotherme
$V_{\mathrm{f}}$	Teneur volumique en fibres
$W_{\mathrm{f}}$	Teneur massique en fibres
α	Taux de conversion de la réaction
α*	Paramètre de compensation
β	Vitesse de chauffe
β*	Paramètre de compensation
$\rho_c$	Masse volumique du composite (éprouvette)
$\rho_{\rm f}$	Masse volumique des fibres

### Introduction générale

Les composites à fibres de carbone et matrice organique (*Polymères Renforcés de fibres de Carbone – PRFC*) sont considérés, depuis les quelques dernières années, parmi les matériaux les plus attractifs en raison de leurs caractéristiques supérieures : une forte rigidité et une résistance mécanique élevée, leur légèreté, la durabilité et une grande résistance à la corrosion. Ces composites ont acquis une grande importance dans des secteurs industriels majeurs, principalement dans l'industrie aéronautique et automobile, les éoliennes, ainsi que les sports et loisirs. La demande mondiale en fibre de carbone a été évaluée à 46 500 tonnes en 2013 et devrait augmenter à 89 000 tonnes en 2020.

Nonobstant tous les avantages associés des PRFCs, leur utilisation croissante génère aussi une augmentation progressive de la quantité de déchets qui leur est associée. A ce jour, ces déchets sont éliminés dans les décharges ou incinérés. Cependant, la législation européenne a limité la mise en décharge légale de ces composés et a imposé, à partir de 2015, un recyclage de 85 % aux véhicules hors d'usage (1999/31/EC ; 2000/53/EC). De plus, les fibres de carbone sont des produits de forte valeur ajoutée car nécessite une consommation élevée d'énergie lors de leur fabrication. Il serait donc économiquement intéressant de les recycler. L'objectif des travaux présentés dans ce mémoire est de récupérer les fibres de carbone dans les déchets composites afin de pouvoir envisager leur réemploi en formulation de composites utilisés dans d'autres applications que celles des composites initiaux.

Les facteurs environnementaux et économiques ont fortement poussé le développement de différentes et nouvelles technologies, dont la vapo-thermolyse, pour le recyclage des matériaux composites afin principalement de récupérer les fibres de carbone. Les propriétés des fibres obtenues doivent être les plus proches possibles de celles des fibres vierges pour présenter un caractère valorisable dans la formulation de nouveaux composites.

Cette thèse s'inscrit dans un projet mené conjointement avec l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et la société Alpha Recyclage Composites. L'objectif de la société Alpha Recyclage Composites est de développer, en France, une filière qui s'étend du traitement des composites (PRFC) usagés par vapo-thermolyse jusqu'à la formulation des composites de deuxième génération recyclant par incorporation les fibres de carbone récupérées en sortie du procédé thermique.

Dans ce contexte trois thèses, y compris celle-ci, ont été financées par cette société de recyclage et réalisées en partenariat avec le Centre RAPSODEE et l'Institut Clément Ader. La première thèse, soutenue par Sheng Yin Ye dont les travaux ont eu lieu entre 2009 et 2012, a débuté les recherches sur la mise au point de paramètres du procédé de vapo-thermolyse pour le traitement des matériaux composites à base de fibres des carbones. Cette thèse s'est focalisée principalement sur les composites thermodurcissables. Une deuxième thèse démarrée en 2011, soutenue fin 2014 par Maxime Boulanghien a été réalisée en aval du procédé de recyclage. L'objectif a été la formulation des nouveaux composites en utilisant les fibres de carbone récupérées en sortie du procédé de vapo-thermolyse. La thèse, présentée ici, a été proposée afin de continuer et approfondir celle de Sheng Yin Ye, en élargissant les gammes de composites étudiées aux matériaux composites thermoplastiques de qualité industrielle, provenant des chutes de fabrication.

La présente thèse consiste à effectuer une étude de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote sur la valorisation des composites thermoplastiques par le procédé de vapo-thermolyse. L'objectif est d'établir les paramètres de fonctionnement du procédé qui conduiront à dégrader le plus complètement possible la matrice afin de récupérer les fibres de carbone de bonnes qualités, tout en répondant aux spécifications technico-économiques et en minimisant son impact environnemental global.

Le déroulement de cette thèse est articulé autour de six chapitres.

Afin de bien situer le contexte de l'étude, le *premier chapitre* présente un état de l'art des composites à fibres de carbone et les technologies les plus utilisées pour la valorisation des déchets de ces matériaux.

Le *deuxième chapitre* est dédié à la présentation des différents matériaux composites utilisés au cours de cette thèse avec leurs fibres de carbone et résines respectives. Il décrit également la méthode d'essai de traction sur les monofilaments des fibres de carbone. Cette méthode a été employée pour déterminer la résistance à la traction des fibres de carbone obtenues par vapo-thermolyse.

Une étude à l'échelle laboratoire sera présentée dans le *troisième chapitre*. Celui-ci débutera avec la détermination de la teneur en fibre de carbone dans les composites provenant des chutes de fabrication à partir de la norme EN 2564 de dégradation chimique. Ensuite les analyses thermogravimétriques et l'étude cinétique qui en découle vont aboutir à une compréhension initiale des phénomènes de dégradation thermique des composites étudiés.

Le *quatrième chapitre* est consacré aux essais réalisés à l'échelle pilote. L'objectif est d'établir et d'optimiser les paramètres du procédé de vapo-thermolyse qui, par valorisation thermique des composites thermoplastiques fourniront les fibres de carbone avec les meilleures propriétés mécaniques possibles.

Le *cinquième chapitre* est destiné aux caractérisations des composés sortants formés lors du procédé de vapo-thermolyse, ainsi que la réalisation d'un bilan de matière global sur l'ensemble de ce procédé.

Enfin, le *sixième chapitre* abordera l'analyse du cycle de vie des composites renforcés en fibre de carbone afin d'évaluer l'impact environnemental du procédé de valorisation par vapothermolyse, en comparant un scénario de recyclage avec un scénario classique de mise en décharge et d'incinération.

# **<u>Chapitre 1</u>** Etat de l'art des matériaux composites et leur valorisation

### Sommaire

1.1	LES I	ATERIAUX COMPOSITES	
1.1	1.1	es Matrices Organiques	
1.1	1.2	es Renforts	
	1.1.2.	1 Revue des principales fibres renforcantes	
	1.1.2.	2 Fibres de carbone	22
1.1	1.3	es préimprégnés	
1.2	MAR	CHÉ DES PRFC - Polymères Renforcés de Fibres de Carbone	25
1.3	LA C	ONTRAINTE DU RECYCLAGE	
1.4	PRO	CÉDÉS DE RECYCLAGE DES MATÉRIAUX COMPOSITES	
1.4	4.1 I	Recyclage Mécanique	
1.4	4.2	Recvclage Chimique	
	1.4.2.	1 Solvolvse à basses températures	
	1.4.2.	2 Sovolyse en conditions quasi critiques ou supercritiques	
1.4	4.3 I	Recyclage Thermique	
	1.4.3.	1 Pyrolyse	
	1.4.3.	2 Pyrolyse associée à un post-traitement oxydant	
	1.4.3.	3 Traitement thermique sous air	
	1.4.3.	4 Pyrolyse assistée par micro-ondes	
	1.4.3.	5 Le procédé de vapo-thermolyse	
	1.4.3.	6 Recyclage thermique à l'échelle industrielle	41
1.5	CON	CLUSIONS	
1.6	REFE	RENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

### **1.1 LES MATERIAUX COMPOSITES**

Un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de nature différente, se complétant et permettant d'aboutir à un composé dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément (BERTHELOT, 1992). Pratiquement tous les composites sont constitués d'une phase dite « matrice » qui est continue et entoure l'autre phase discontinue appelée « renfort ». Les renforts assurent une part importante de la tenue mécanique (rigidité et résistance) du composite, tandis que la matrice maintient les renforts en position, transfère les efforts entre eux, assure toutes les autres fonctions techniques, ainsi que la forme finale de la pièce.

La classification des composites s'effectue selon la nature de la matrice car ses propriétés permettent d'assurer une protection du composite contre l'environnement et peut également conditionner le choix du procédé de mise en forme. La répartition des composites se fait alors en trois familles (GENDRE, 2011):

- Les *composites à matrice organique (CMO)* où les matrices employées sont des résines polymères (thermodurcissables et thermoplastiques). Ces composites sont aujourd'hui les plus répondus à l'échelle industrielle et représentent 99% des matériaux composites (DRAPIER, 2014).

- Les *composites à matrice céramique (CMC)* s'adressent aux applications à très hautes températures.

- Les *composites à matrice métallique (CMM)* sont élaborés afin de concilier les qualités des métaux (ductilité, résistance au vieillissement et au feu) avec les caractéristiques mécaniques remarquables propres aux matériaux composites. Ils sont utilisés pour répondre à des exigences techniques extrêmes.

Les composites à matrice céramique et métallique ont un coût de fabrication très élevé et représentent des volumes industriels moins importants que ceux des composites à matrice organique.

Ces matériaux sont aussi différenciés selon la nature du renfort qui peut être en fibre de carbone, de verre, d'aramide ou naturelle. Les matrices organiques et les renforts seront présentés ci après.

Cette thèse s'intéressera uniquement aux composites à fibres de carbone et matrice organique (Polymères Renforcés de Fibres de Carbone – PRFC).

Les CMO sont une famille de composites très vaste, qui regroupe des gammes de prix et de performances très étendues. Ils sont partagés en deux catégories : les composites à «grande diffusion» peu coûteux et employés largement pour des applications à grandes séries avec des caractéristiques mécaniques moyennes ; les composites à «hautes performances» plus onéreux et possédant des propriétés mécaniques supérieures. Les composites hautes performances sont notamment utilisés dans l'aéronautique et le spatial, l'automobile, le nautisme, le sport et loisirs ou dans la construction.

#### 1.1.1 Les Matrices Organiques

Comme mentionné précédemment, la matrice a pour principal but de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle peut par exemple agir comme protection contre diverses conditions environnementales (thermiques, chimiques, chocs), de fonctions esthétiques (couleur, aspect), ou/et donner la forme extérieure au produit fini. Lorsque cette matrice est organique, les résines sont des polymères (thermodurcissables ou thermoplastiques). Elle peut être aussi composée de charges, particules ajoutées aux polymères, dont le but est d'améliorer les caractéristiques de la résine tout en diminuant le coût de production (BERTHELOT, 1992).

Les **Matrices Thermodurcissables** sont les plus utilisées parmi les matrices organiques pour des raisons économiques (prix bas), de facilité de mise en œuvre, d'ajustement de propriétés et de performances finales. Ces résines sont sous forme liquide (fluide ou visqueux) et imprègnent facilement les fibres. Elles se réticulent sous l'action thermiquement activée d'un catalyseur et d'un durcisseur. Cette polymérisation est irréversible et forme un produit infusible et insoluble (LEDRU, 2009). Quatre grandes familles de résines sont couramment utilisées :

- Les *polyesters insaturés* présentent un bon compromis coût/performance et leur diversité offre de multiples possibilités d'application « grande diffusion ».

- Les *époxydes* sont les plus utilisées après les résines polyesters. Cependant, elles ont un prix élevé (de l'ordre de cinq fois plus que celui des résines polyesters). Du fait de leurs bonnes caractéristiques mécaniques, elles sont généralement utilisées sans charges dans les composites à hautes performances (constructions aéronautiques, espace, automobile, etc.). Le diglycidyl éther du biphénol A-DGEBA est la résine époxy la plus utilisée commercialement. La réticulation se fait par des composés aminés ou anhydrides. Elle présente une bonne adhérence et une bonne résistance mécanique et chimique (THOMAS, 2011).



Figure 1.1 – Structure chimique de la résine DGEBA

- Les *vinylesters*, dont la chimie de durcissement est identique à celle des polyesters insaturés, mais avec un coût supérieur d'un facteur deux à trois, justifié par une très bonne tenue à la corrosion.

- Les *phénoliques*, les plus anciennes des résines thermodurcissables. Elles ont de bonnes propriétés mécaniques, une bonne tenue à la chaleur et au fluage et un faible coût.

Les **Matrices Thermoplastiques**, contrairement aux matrices thermodurcissables, peuvent être réchauffées sans dégradation irréversible du matériau, ce qui rend les thermoplastiques particulièrement intéressant car ils peuvent être reformés et réutilisés. Ces matrices présentent, de plus, une bonne tenue à l'impact. Les composites élaborés avec les matrices thermoplastiques ont une durée de stockage et de conservation illimitée à température ambiante. Les thermoplastiques sont mis en œuvre lorsque la température est voisine de leur température de transition vitreuse pour les thermoplastiques amorphes, et jusqu'à la température de fusion pour les thermoplastiques semi-cristallins (LEDRU, 2009).

Trois classes de matrices thermoplastiques se développent (BATHIAS, 2005) :

- les *polymères de grande diffusion* sont principalement le polypropylène (PP), seul ou sous forme de copolymère avec le polyéthylène (PE). Ils ont un bon compromis coût/performance et une tenue thermomécanique qui se situe entre 60 et 90 °C, sans renfort.

- les *polymères techniques*, dont les plus utilisés sont les polyamides et les polyesters thermoplastiques, mais également les polyméthylméthacrylates, les polyacétates et les polycarbonates. La tenue thermomécanique se situe entre 60 et 120°C. Les polyamides techniques sont utilisés par exemple, dans l'industrie automobile pour des pièces de capot, des éléments de transmission ou du circuit de refroidissement (BOULANGHIEN, 2014).

les *polymères haute performances* pour des applications de type aéronautiques comme
le PEEK (Polyéther-éther cétone), le PEI (Polyétherimide), le PES (Polyéthersulfone) et le
PPS (Polysulfure de phénylène).

La différence entre les polymères thermoplastiques et les thermodurcissables provient de la nature des phénomènes physiques de leur cohésion. En effet, les thermoplastiques sont formés par des molécules organisées de façon linéaire, maintenues par des faibles liaisons (liaison d'hydrogène ou de Van der Walls). Ces faibles liaisons se cassent lorsque le polymère est chauffé et se rétablissent lorsqu'il est refroidit de façon réversible. A l'inverse, les thermodurcissables présentent une organisation moléculaire tridimensionnelle. Les atomes sont donc fortement liés (liaisons covalentes) dans toutes les directions (voir Figure 1.2). Ces liaisons sont établies de manière irréversible lors de la polymérisation (GENDRE, 2011).

Une fois modelée, une résine thermodurcissable ne peut plus se mettre en forme et le produit reste tel qu'il a été conçu. De plus, la réalisation des pièces complexes de composites thermodurcissables se fait par collage, ce qui pose des problèmes d'hétérogénéité des matériaux. Cependant, les thermoplastiques peuvent être remodelés et soudés lorsqu'ils sont ramollis par chauffage. Un autre intérêt des thermoplastiques sont les temps de fabrication très écourtés (de l'ordre de quelques minutes contre plusieurs heures pour la polymérisation des résines thermodurcissables) et sont donc compatibles d'une production en série ou à la chaîne.

Toutes ces caractéristiques rendent le marché des composites thermoplastiques de plus en plus important. Aujourd'hui, le principal inconvénient des composites thermoplastiques tient au coût des matières premières et au coût de production (DIRECCTE, 2014). En 2013, ces matériaux ne représentaient que 24 % des revenues globaux contre 76 % des thermodurcissables. Toutefois, le marché mondial des composites thermoplastiques est en pleine croissance et devra atteindre 9,9 milliards de dollars en 2020 avec un taux de croissance annuel de 6.5 % durant la période 2015-2020. (MARKETSandMARKETS, 2015).



Figure 1.2 –Structures (a) thermoplastiques et (b) thermodurcissables

### 1.1.2 Les Renforts

### 1.1.2.1 Revue des principales fibres renforçantes

Les renforts apportent aux composites les performances mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, ainsi que de bonnes propriétés thermiques, électriques et chimiques (DRAPIER, 2014). Ils peuvent se présenter sous forme de particules mais sont plus couramment utilisés sous forme de fibres. Ces dernières se trouvent soit sous forme de fibres longues (continue), soit sous forme de fibres courtes (discontinues). Les fibres, lors du procédé de fabrication du composite, peuvent être orientées dans une direction précise ou disposées aléatoirement.

Différents types de fibres peuvent être employées dans l'obtention des composites : fibres de verre, fibres de carbone, fibres céramiques, fibres d'aramide et fibres végétales. Le Tableau 1.1 montre les principales caractéristiques de ces fibres, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Caractéristiques*	Verre E (Appl. courants)	<b>Carbone</b> (Haute résistance)	Aramide (Kevlar 49)	Céramiques (SiC)	Naturelles (Chanvre)
Diamètre (µm)	10-20	5-7	12	100	-
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2,6	1,8	1,44	2,55	1,07
Résistance à la traction (MPa)	2500	3200 - 5000	2900	2000	400
Module de traction (GPa)	74	230	130	180	35
Avantages	Bon rapport performance/ prix	Légèreté et hautes performances	Résistantes aux chocs et très tenaces	Stabilité des propriétés en température (500 à 1600°C)	Aspect écologique et faible coût
Inconvénients	Faible module de traction	Coût de fabrication élevé	Reprise d'humidité importante	Coût de fabrication élevé	Faible propriétés mécaniques

Tableau 1.1 - Principales Caractéristiques de fibres

\*données d'après (BETHELOT, 1992; BATHIAS 2005; GAY, 2005; BALEY, 2005)

Pour rappel notre étude se concentre sur les composites organiques à fibres de carbone. Bien que les fibres de carbone aient un coût de fabrication élevé, le marché mondial pour ce matériau est en pleine expansion. La nécessité de rendre les matériaux composites plus légers et d'y associer de hautes performances fait privilégier l'utilisation des fibres de carbone.

#### 1.1.2.2 Fibres de carbone

Il existe différents précurseurs possibles pour la fabrication des fibres de carbone. Cependant, les fibres de carbone pour le renforcement sont généralement obtenues à partir de polyacrylonitrile (fibres ex-PAN) ou de brai (fibres ex-brai). Le brai est un mélange d'hydrocarbures issu de la houille ou du pétrole (DUPUPET, 2008).

#### - Fabrication à partir du précurseur polyacrylonitrile (PAN)

Les mèches de polyacrylonitriles (PAN) sont obtenues à partir d'acrylonitrile (matière première) qui subit une dissolution par un solvant, puis une polymérisation, un filage et des traitements spécifiques. Le PAN passe ensuite par une série de traitements jusqu'à l'obtention de la fibre de carbone. La Figure 1.3 présente l'ensemble du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN.



Figure 1.3 – Procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN (DUPUPET, 2008)

La première étape consiste en une oxydation entre 200 et 300°C sous air. L'oxydation permet de réticuler les filaments de PAN qui passent d'un état plastique à un état infusible. Ainsi stabilisés, ils passent à une seconde étape de carbonisation sous azote de 700 à 1500 °C. Cette étape élimine environ 50% de la masse du PAN et les fibres obtenues contiennent entre 90 et 97 % de carbone, moins de 10 % d'azote, environ 1 % d'oxygène et moins de 1 % d'hydrogène. Les fibres issues de cette opération sont dites « haute résistance ». Une étape de plus, la graphitisation à 3000 °C, peut être réalisée pour obtenir des fibres qui contiennent plus de 99 % de carbone, qualifiées à « haut module ».

Finalement, les fibres subissent un traitement de surface et un ensimage (voir Figure 1.3). Le carbone est chimiquement peu réactif et le traitement de surface s'avère important pour augmenter l'adhérence fibre-matrice. Ce traitement peut être réalisé par un procédé physique avec une attaque de la surface des filaments qui confère un certaine rugosité avec des défauts qui serviront de points d'ancrage mécanique, ou par un procédé chimique d'oxydation afin de créer des fonctions polaires et ainsi augmenter l'affinité fibre-matrice. La dernière étape, l'ensimage, consiste en l'application d'une dispersion aqueuse (composé d'un agent collant) dans les fibres pour lier les monofilaments et améliorer la résistance au frottement. Il facilite les opérations d'enroulement, tissage et préimprégnation des fibres de carbone. L'ensimage est généralement adapté au type de résine utilisée lors de la mise en forme du composite pour n'avoir aucune influence sur les propriétés du matériau final.

#### - Fabrication à partir du précurseur brai

Les brais nommés isotropes sont constitués d'hydrocarbures aromatiques sans orientation particulière. Un traitement thermique sous atmosphère inerte entre 350 et 450 °C permet aux molécules polyaromatiques, inférieures à une dizaine de cycles, de grossir par condensation et d'entraîner une structure de cristal liquide dits « mésophase ». Après une étape de filage, le brai de mésophase subit les mêmes traitements thermiques que ceux appliqués pour les fibres de PAN. Les fibres obtenues présentent un module très élevé et un diamètre entre 10 et 15  $\mu$ m, contre 5 à 7  $\mu$ m pour les fibres ex-PAN. Cependant leurs résistances en traction et en compression sont inférieures.

#### - Propriétés des fibres de carbone

Les fibres de carbone sont connues principalement par leurs propriétés mécaniques et leur faible densité. Elles présentent également une bonne conduction électrique et thermique, une bonne résistance à la corrosion, une transparence aux rayons X et une complète inertie aux agents chimiques non oxydants.

Généralement les fibres de carbone sont classées en fonction de leurs propriétés mécaniques en traction, selon leur module d'élasticité E (aussi appelé module d'Young ou module de traction) (DUPUPET, 2008) :

- Fibres d'usage général ou d'applications thermiques (UG) : E < 200 GPa ;
- Fibres haute résistance (HR) : 200 < E < 250 GPa ;
- Fibres à module intermédiaire (IM) :  $250 \le E \le 350$  GPa ;
- Fibres haut module (HM) : 350 < E < 550 GPa ;
- Fibres de très haut module (THM) : E > 550 GPa.

### 1.1.3 Les préimprégnés

Certains procédés de mise en forme, au lieu d'utiliser les fibres et les matrices séparées, font appel à des préimprégnés (ou *prepregs*). Le préimprégné est un produit semi-fini constitué d'un unidirectionnel ou tissus de fibres déjà imprégné de résine, fourni sous forme de feuilles ou de rouleaux (PARIS, 2011).

Les composites préimprégnés sont plus faciles à préformer car le dosage des constituants est déjà effectué. Comme la teneur en fibres et en matrice est mieux maitrisée, on évite tout excès de résine qui se traduirait par une dégradation des propriétés mécaniques des fibres. Cela représente un avantage considérable pour la qualité finale des pièces et la reproductibilité des caractéristiques final des matériaux (GENDRE, 2011).



Figure 1.4 - Feuille en fibre de carbone préimpégnée

### 1.2 MARCHÉ DES PRFC - Polymères Renforcés de Fibres de Carbone

Les fibres de carbone se sont développées essentiellement pour être utilisées dans les matériaux composites. En effet, 95 % est utilisé dans la fabrication des PRFC (JHAN, 2013). Aujourd'hui, le marché de fibres de carbone de renforcement est dominé principalement par des fibres ex-PAN. Le brai mésophase reste un précurseur utilisé spécialement pour répondre aux applications qui exigent un module très élevé.

La demande mondiale en fibre de carbone a été de 46 500 tonnes en 2013 et devrait augmenter à 89 000 tonnes en 2020 avec un taux de croissance annuel autour de 10 % (voir Figure 1.5). Le revenu global du marché des fibres de carbone en 2013 a été calculé à 1,77 milliard de dollars et devrait atteindre \$ 3,5 milliards en 2020 (KRAUS and KUNHEL, 2014).



Figure 1.5 – Demande mondiale en fibre de carbone 2008-2020 (\*estimé)

En termes de polymères renforcés à fibres de carbone (PRFC), le marché mondial a été estimé à \$17,3 milliards et devrait atteindre \$34,2 milliards en 2020 (CESKAA, 2015). Dans les dernières années, les applications pour l'aéronautique ont considérablement augmentées et sont devenues les plus grands consommateurs de fibres de carbone (30%). Après, viennent les sports et loisirs (14 %), les éoliennes (14 %) et l'industrie automobile (11 %).



Figure 1.6 – Demande en fibres de carbone par application - 2013 (Luncintel, 2014)

### **1.3 LA CONTRAINTE DU RECYCLAGE**

Comme cité précédemment, les composites à matrice polymériques renforcés à fibre de carbone (PRFC) sont de plus en plus utilisés dans un nombre croissant d'applications, principalement afin de remplacer les métaux. Dans l'industrie aéronautique, par exemple, le Boeing 787 et l'Airbus A350 ont jusqu'à 50% de leur poids en PRFC. Malgré tous les avantages associés aux PRFCs, leur utilisation croissante génère également une augmentation graduelle de la quantité de déchets. Les sources courantes de déchets composites comprennent les pré-imprégnés périmés, les chutes de fabrication, des outils de production et les éléments en fin de vie. Les déchets de fabrication correspondent à 40 % de tous les déchets de composites générés (PIMENTA, 2011).

Au niveau européen, la gestion de déchets de composites est devenue strictement contrôlée par les évolutions réglementaires, notamment en termes de mise en décharge de ces matériaux. La majorité des déchets composites était stockée en centre d'enfouissement technique (CET). Cependant, depuis 2002 les CET ne sont autorisés à recevoir que des déchets ultimes, définis comme « résultant ou non du traitement d'un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par la réduction de son caractère polluant ou dangereux ». Quelques directives européennes régulent l'industrie des composites (KRAWCZAK, 2011).

- *Directive européenne sur les décharges (1999/31/EC) :* effective fin 2004, elle limite les composés organiques dans les déchets (Allemagne <5%, autres >10%). Les mises en décharge des matériaux composites ont vocation à être interdites dans de nombreux pays.

- *Directive européenne sur les conditions d'incinération (2000/76/EC)* : elle limite le niveau de récupération d'énergie. Les déchets halogénés et contaminés de plastiques renforcés de fibres (composites) sont traités comme des déchets chimiques.

- Directive européenne sur les Véhicules Hors d'Usage (VHU) / End-of-Live-Vehicles (ELV) (2000/53/EC) : elle précise les règles de démantèlement, réutilisation, recyclage et valorisation des composants/matériaux/énergie de véhicules en fin de vie. À partir de 2015, ces pourcentages passeront respectivement à 85 % (réutilisation ou recyclage), 10 % (valorisation énergétique) et 5 % (mise en décharge).

- Directive européenne sur les Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (D3E) / Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (2002/96/EC) : elle fixe de la même manière des objectifs à atteindre à partir de 2007 en termes de taux de recyclage et de valorisation. Les taux sont différents selon les types de déchets.

- Directive européenne cadre sur la gestion des déchets / Waste Framework Directive (WFD) (2008/98/EC) : elle définit les conditions de gestion des déchets, dont leur recyclage. Révisée en 2008, elle définit le recyclage comme étant « toute opération de valorisation par laquelle les déchets de matériaux sont retraités en produits, matériaux ou substances soit dans le processus de production d'origine, soit à d'autres fins. Cela inclut le retraitement de matière organique mais exclut la valorisation énergétique et la transformation en matériaux utilisés comme carburants ».

Ce contexte réglementaire a poussé les industriels à développer des filières de démantèlement, recyclage et valorisation des matériaux composites. De plus, en termes de composites renforcés en fibres de carbone, une autre raison de l'augmentation de la recherche et développement des filières de recyclage est le prix des fibres de carbone, produit de forte valeur ajoutée (30-150  $\notin$ /kg), qui reflète la consommation élevée d'énergie lors de leurs fabrication. Il est donc économiquement intéressant de les recycler. Le graphique présenté cidessous montre l'évolution des recherches, à partir du nombre d'articles publiés, dans le domaine du recyclage des composites.



Figure 1.7 – Evolution du nombre d'articles publiés dans le domaine du recyclage des composites (Web of science)
# 1.4 PROCÉDÉS DE RECYCLAGE DES MATÉRIAUX COMPOSITES

Le recyclage des composites est intrinsèquement difficile, principalement en raison de leur nature hétérogène inhérente de la matrice et du renforcement. Différentes technologies de traitement pour la valorisation de ces matériaux ont déjà été développées. Les principaux procédés de recyclage des composites peuvent être classés en trois types : mécanique, chimique et thermique.

#### 1.4.1 Recyclage Mécanique

Cette technique consiste en la réduction de taille des matériaux composites par broyage. Une première étape avec une déchiqueteuse ou un broyeur à basse vitesse permet de réduire leur taille initiale à des morceaux de 50-100 mm, ce qui facilite également l'élimination des inserts métalliques. Ensuite, ces morceaux sont réduits en produits plus fins (10 mm - 50  $\mu$ m) à l'aide d'un broyeur à marteaux, à haute vitesse. Des opérations de tamisage sont utilisées en finale, afin de séparer les particules obtenues en tailles différentes (PICKERING, 2006).

Dans ce processus mécanique, l'ensemble des constituants d'origine du composite (résines, charges et fibres) apparaissent encore dans les produits recyclés. Généralement, les fractions plus fines (poudres) présentent une quantité élevée de charges et résines tandis que les particules plus grosses ont une teneur élevée en fibres. Les composites broyés sont ré-incorporés comme charges ou renforcement.

La technologie de recyclage par broyage a été développée pour les composites renforcés de fibres de verre ou de carbone. Cependant, les recherches ont été plus orientées vers les composites à fibres de verre. En effet, les fibres de carbone sont préférentiellement utilisées sous forme de fibres continues dans les composites (KRAWCZAK, 2011).

Néanmoins, le recyclage mécanique des composites thermoplastiques renforcés de fibres de carbone (Polyéther-éther cétone/Fibres de carbone) a été étudié par Schinner et al. (1996). Cette étude a été basée sur le broyage de ces composites et l'utilisation des différentes fractions recyclées comme matériau de renforcement. La résine vierge, PEEK, a été renforcée avec les fractions des composites broyés par le processus de moulage par injection. L'incorporation de ces recyclés a été satisfaisante pour une teneur allant jusqu'à 50 % en masse. Les propriétés mécaniques sont comparables à celles obtenues avec l'injection des matériaux vierges.

Les fractions fibreuses récupérées après broyage peuvent également être réutilisées dans les composites thermodurcissables, sans dégradation des propriétés mécaniques, lorsqu'elles sont combinées avec des fibres vierges (50% wt). Quand la teneur en fibres recyclées passe à 100 %, les propriétés des nouveaux composites sont affectées (MORIN et al., 2012).

Palmer (2009) a étudié le recyclage des composites thermodurcissables renforcés à fibres de verre utilisés dans l'automobile. Le recyclage mécanique a été réalisé avec un broyeur à marteau et une nouvelle technique de séparation à l'air. Une diminution importante des propriétés mécaniques (entre 18 % et 30 %) a été observée pour les fibres de verre recyclées par rapport aux fibres vierges.

Récemment, un nouveau procédé de recyclage mécanique a été proposé par Roux et al., (2014) pour broyer les composites thermoplastiques (PEEK) renforcés de fibres de carbone. Cette technique, appelée fragmentation à haute tension, consiste à placer le composite dans l'eau entre deux électrodes à haute tension (50 – 200 kV). Les composites fabriqués avec les matériaux recyclés ont présenté une réduction de 20 % de leurs propriétés mécaniques en les comparant avec un composite de première génération.

A l'échelle industrielle, le recyclage mécanique a été développé par différentes sociétés : Mixt Composites Recyclables (MCR) en France, Filon Products Ltd. au Royaume-Uni, ERCON Composites Recycling en Allemagne, Phoenix Fiberglass au Canada. Tous ces industriels traitent essentiellement des composites renforcés à fibres de verre. Aujourd'hui, il n'existe aucun procédé de broyage exploité industriellement pour traiter les composites renforcés à fibres de carbone (OLIVEUX et al, 2015).

Le recyclage mécanique présente quelques avantages car il récupère les fibres et les résines, sans aucune utilisation ou production de matières dangereuses. Cependant, les propriétés mécaniques des fibres récupérées sont fortement dégradées. Le développement du procédé de recyclage par broyage reste lié aux formes variées du broyat obtenu qui conditionnent ses applications et par le coût du procédé (KRAWCZAK, 2011).

#### 1.4.2 Recyclage Chimique

Ce procédé est basé sur le principe de la dépolymérisation par solvolyse. Cette technique consiste à utiliser des solvants réactifs (alcool, l'eau, glycol, acide) pour dégrader la matrice organique du composite afin de libérer les fibres. Les produits obtenus à la fin du procédé sont : des solides constitués des fibres et des matières inorganiques (charges) ; un liquide organique composé d'un mélange de monomères et le solvant en excès.

Les premières études de solvolyse ont été appliquées pour le recyclage des résines polyesters insaturés en utilisant le propylène glycol (YOON, 1992). En effet, les polyesters insaturés sont l'une des résines thermodurcissables les plus utilisées dans les composites. Par la suite, les recherches ont considérablement augmentées. Différentes conditions et nombreux solvants ont été appliqués afin de dégrader les matrices thermodurcissables ou thermoplastiques des composites (OLIVEUX et al, 2015). La solvolyse peut être réalisée à basses températures ou en conditions quasi critique ou supercritiques.

#### 1.4.2.1 Solvolyse à basses températures

En général, la solvolyse à basses températures (< 200 °C) est effectuée à pression atmosphérique. Pour compenser ces faibles températures, des catalyseurs et additifs sont usuellement employés pour activer la réaction de dégradation de la matrice organique.

Des solvants acides ont déjà été régulièrement utilisés : l'acide nitrique (DANG et al., 2002 ; LIU et al., 2004) ; l'acide sulfurique (FERABOLI et al., 2012) ; l'acide acétique (LI J. et al., 2012). Les taux de dégradation de la résine sont élevés et les fibres récupérées ont généralement leurs propriétés mécaniques conservées. Par exemple, Liu et al. (2004) ont recyclé les fibres d'un composite epoxy/fibres de carbone à une température de 90°C en utilisant une solution d'acide nitrique de concentration 8 M. Le ratio masse d'échantillon/solution d'acide a été de 60g/L. La résine époxy a été décomposée en monomères de faible poids moléculaire et les fibres de carbone non endommagées ont été récupérées avec une perte de 1,1 % de leur résistance à la traction par rapport au fibres vierges.

De manière similaire, Juan Li et al. (2012) ont traité chimiquement des composites époxy renforcés à fibres de carbone dans une solution d'acide acétique à 120°C pendant 30 min. Le taux de dégradation de la résine époxy a été supérieur à 90 % et les fibres ont conservé plus de 95 % de leur résistance initiale.

Shibata et al. (2011) ont également développé un procédé de recyclage pour des composites à époxy/fibres de carbones, mais en utilisant l'alcool benzylique comme solvant et le phosphate tripotassique ( $K_3PO_4$ ) à 180°C, à pression atmosphérique et avec un temps de traitement compris entre 5 à 20 h. Les fibres de carbone sont récupérées après le traitement des composants en fin de vie provenant d'articles de l'industrie du sport (raquette de tennis). Il a été observé que la résistance à la traction des composites fabriqués avec les fibres recyclées a diminuée lorsque les fibres étaient courtes.





Le principe de la solvolyse à basses températures a été aussi employé lors des travaux effectués par Nie et al. (2015). Ils ont étudié la dégradation des composites à fibre de carbone en utilisant comme milieu réactionnel l'hydroxyde de potassium. Le temps nécessaire pour la décomposition complète de la résine a varié entre 30 min à 2 heures et les fibres récupérées ont conservé plus de 95% de leur résistance à la traction initiale.

Les avantages du procédé de solvolyse est l'utilisation de températures inférieures à celles des procédés de recyclage thermique et les fibres récupérées présentent une forte conservation de leurs propriétés mécaniques. Cependant, certains solvants peuvent être agressifs et parfois toxiques pour l'environnement. Par conséquent, un autre milieu réactionnel a été proposée et développé afin de réduire l'impact de la solvolyse sur l'environnement. De cette manière, les fluides supercritiques sont apparus comme un bon milieu réactionnel pour le recyclage des matériaux composites (MORIN et al., 2012).

#### 1.4.2.2 Sovolyse en conditions quasi critiques ou supercritiques

Depuis les années 2000, la solvolyse en conditions supercritiques a gagné de plus en plus d'attention en raison des propriétés des solvants utilisés, les fluides supercritiques. Ces fluides subissent des fortes températures et pression, se présentant dans une phase dite supercritique, ayant des propriétés intermédiaires entre les liquides et les gaz. Ils ont, par exemple : la densité et le pouvoir de dissolution des liquides ; la viscosité et diffusivité des gaz. L'eau et les alcools sont les solvants les plus employés dans la solvolyse de composites à matrice organique en conditions quasi critiques ou supercritiques. Des bases alcalines (NaOH et KOH) sont normalement ajoutées afin d'augmenter l'efficacité et la vitesse du processus de dégradation de la matrice.

La solvolyse pour le traitement des PRFCs en utilisant l'eau sous ou super critique ( $T_c = 374$  °C et  $P_c = 221$  bar) a été développée par Okajima et al. (2002), Tagaya et al. (2004), Pinero-Hernanz et al. (2008), Liu et al. (2012), Elghazzaoui (2012) et Onwudili et al. (2013).

Par exemple, Pinero-hernanz et al. (2008) ont étudié le pontentiel de recyclage des composites époxy renforcés à fibres de carbone dans l'eau en conditions quasi critiques ou super critiques. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur non agité de type batch avec des températures allant de 250°C à 400°C, les pressions de 40 à 270 bar et le temps de réaction entre 1 et 30 min. Les essais réalisés dans l'eau sous-critique à 100-140 bar et 300-400°C ont conduit à un taux d'élimination de résine entre 48 et 62 %. Cependant, le taux de dégradation de la matrice a été significativement augmenté jusqu'à 80 % lorsque les conditions supercritiques ont été utilisées (400°C et 280 bar). La résistance à la traction des fibres obtenues n'a été que 2 % inférieure à celle des fibres vierges. L'utilisation d'hydroxyde de potassium comme catalyseur a amélioré l'efficacité d'élimination de la résine à 95 % (Figure 1.9). Néanmoins, les fibres de carbone récupérées ont subi une perte plus grande en termes de résistance à la traction (jusqu'à 10 %).



reproduite de Pinero-Hernanz et al. (2008) avec l'autorisation d'Elsevier

Figure 1.9 – Fibres récupérées après solvolyse dans l'eau supercritique : (gauche) 80 % d'élimination de la résine ; (droite) utilisation de KOH et taux de dégradation de 95 %

Les conditions opératoires optimales (pression et température) dépendent fortement du type de résine présent dans le composite. Elghazzaoui (2012) a observé que les conditions supercritiques sont nécessaires pour la dégradation d'une résine RTM6 par solvolyse en utilisant l'eau. Cependant les conditions sous-critiques d'eau sont suffisantes pour la dégradation d'une résine époxy Hexcel 914. Les résines thermoplastiques, comme le PEEK, semblent être plus difficile de se dégrader en raison de leur grande stabilité thermique. Il est généralement nécessaire d'atteindre au moins leur température de fusion (345 °C pour le PEEK). Jusqu'à présent, seule l'eau supercritique a été rapportée être efficace pour dégrader le PEEK (TAGAYA et al., 2004). Il est donc difficile de comparer les résultats obtenus lors d'une solvolyse, tant les solvants, conditions opératoires et résines étudiées sont différents (BOULANGHIEN, 2015).

Les alcools supercritiques présentent de faibles pressions critiques (20 - 80 bar) et des températures critiques entre 200 - 300 °C, ce qui s'est avéré également avantageux pour le recyclage des PRFCs par solvolyse. L'efficacité des alcools comme le méthanol et le propanol pour ce procédé a été étudié par Hyde et al. (2006), Pinero-Hernanz et al. (2008), Jiang et al. (2009) et Okajima et al. (2014).

Hyde et al. (2006) ont utilisé le n-propanol supercritique pour extraire la résine époxy d'un matériau composite renforcé en fibres de carbone. Le processus s'est avéré efficace lors de l'utilisation d'une température au-dessus de 450°C et une pression supérieure à 50 bar. Les fibres récupérées ont conservé plus de 95 % de leur résistance à la traction par rapport aux fibres vierges. Le n-propanol en conditions supercritiques a été aussi utilisé par Jiang et al., (2009) dans un réacteur semi-continu pour la dégradation d'une matrice époxy (DGEBA) de composites à fibres de carbone. Des taux élevés de dégradation de la résine sont obtenus et les propriétés mécanique des fibres sont conservées avec moins de 1 % de perte de leur résistance à la traction initiale.



reproduite de Jiang et al. (2008) avec l'autorisation d'Elsevier Figure 1.10 – Les prepregs (gauche) et les fibres de carbone recyclées (droite)

Pinero-Hernanz et al. (2008) ont également vérifié la capacité du méthanol, éthanol et 1-propanol comme solvants réactifs pour le recyclage des PRFCs, en utilisant des réacteurs batch et semi-continu. Le flux semi-continu, ainsi que l'ajout des catalyseurs alcalins, ont amélioré le processus de dégradation de la résine. A 350°C et pour un débit de solvant de 1,1 kg/kg de fibre/min, le taux d'élimination de la résine époxy a été de 98 %. Les fibres de carbone obtenues retiennent 85-99% de la résistance à la traction des fibres vierges.

Récemment, Okajima et al. (2014) a utilisé le méthanol supercritique dans un réacteur semi-continu à 285°C, 80 bar pendant 80 min afin de récupérer les fibres de carbone mais aussi la résine d'un PRFC. La partie réticulée de la résine époxy a été complètement décomposée et dissoute dans le méthanol. Le produit de la décomposition peut être durci de nouveau par addition d'une résine époxy vierge, un agent de durcissement et un activateur. Il a été observé que la résistance de la nouvelle résine ainsi obtenue a diminuée à mesure que la quantité d'incorporation de résine récupérée a augmentée. La résistance à la traction des fibres de carbone obtenues a diminué de 9 % par rapport à celle des fibres vierges.

Comme observé pour le procédé de solvolyse à basses températures, les conditions quasi critiques ou supercritiques de l'eau et alcools amènent à des taux élevés d'élimination de la matrice et les fibres récupérées présentent une forte conservation de leurs propriétés mécaniques. Cependant, lorsque des conditions critiques sont nécessaires, les réacteurs utilisés peuvent devenir très coûteux. Ils doivent résister aux températures et pressions élevées, ainsi que la corrosion due aux propriétés modifiées des solvants.

L'utilisation d'eau ou des alcools comme milieu réactionnel de solvolyse peut être différent en termes de consommation d'énergie. En effet, les conditions critiques d'alcools sont généralement inférieures à celles de l'eau. Par conséquent, le recyclage des PRFCs en utilisant un procédé d'alcoolyse nécessite moins d'énergie. Néanmoins, le procédé d'hydrolyse est plus écologique et plus rentable à développer (MORIN et al., 2012).

De nombreuses études à l'échelle du laboratoire ont été effectuées, mais seules quelques projets ont été développés à l'échelle industrielle ou semi-industrielle. Les entreprises qui utilisent le procédé de solvolyse sont : Adherent Technologies Inc (ATI) aux Etats-Unis, avec une technologie à trois étapes, combinant pyrolyse et solvolyse ; Panasonic Electric Works au Japon avec un procédé d'hydrolyse pour recycler 200 tonnes par an de composites renforcés à fibres de verre ; Innoveox en France qui dispose d'une technologie d'oxydation hydrothermale en milieu supercritique (OLIVEUX et al., 2015).

#### 1.4.3 Recyclage Thermique

Plusieurs technologies de recyclage thermique ont été développées et appliquées aux matériaux composites renforcés à fibres de carbone. Sous l'effet de la chaleur, la matrice de déchets composites se décomposent en différents produits (solide, liquide et gaz). Généralement, les températures des procédés thermiques varient entre 450 et 800°C. Ces températures sont fortement conditionnées à la nature de la résine. Par exemple, les températures plus basses sont adaptées à des résines polyesters, tandis que quelques résines époxy ou thermoplastiques (PEEK, PPS) nécessitent des températures plus élevées de dégradation.

#### 1.4.3.1 Pyrolyse

La pyrolyse, ou thermolyse, est un procédé thermique largement utilisé pour le recyclage thermique des déchets. Ce procédé, réalisé dans une atmosphère inerte, est bien approprié pour la valorisation des composites polymériques à fibres de carbone (PRFC). Il consiste à dégrader thermiquement la matrice organique et ainsi les matériaux de renforcement peuvent être récupérés. La dégradation des déchets de composites produit : une fraction solide composée des fibres et généralement des résidus carbonés (char), issus de la décomposition de la matrice ; une fraction gaz constituée d'une partie condensable (huile hydrocarbonée) et d'une autre non-condensable (gaz légers). La fraction gazeuse non-condensable est principalement constituée d'hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et méthane (KRAWCZAK, 2011). Le contrôle de la température et du temps de séjour des composites dans le réacteur de pyrolyse est important pour la dépolymérisation complète de la matrice, ainsi que pour la propreté et la qualité des fibres récupérées. Le procédé de pyrolyse peut être effectué dans différents types de réacteurs : réacteur à lit fixe, four tournant ou réacteur à lit fluidisé (Yang et al., 2012).

Au Japon, Ushikoshi et al. (1995) ont étudié la pyrolyse des composites fibres de carbone/époxy à des températures de 400, 500 et 600°C pendant une longue période de plusieurs heures dans une atmosphère inerte. Les résultats obtenus montrent qu'un traitement à 500°C conduit à récupérer des fibres de carbone avec une légère diminution de leur résistance en traction. Cependant, à 600°C une perte de résistance à la traction de 30% a été observé.

Plusieurs matériaux composites avec différents types de résine ont été aussi recyclés par pyrolyse par Cunliffe et al. (2003). Des échantillons de résines de polyester, phénoliques,

époxy et polypropylène combinées à un renfort en fibres de carbone et en verre, ont été étudiés dans un réacteur à lit fixe, à l'échelle pilote. Des expériences ont été réalisées à des températures de 350 à 800 °C, sous azote et la température finale de pyrolyse a été maintenue pendant 60 min. Il a été observé que le bilan massique et la composition des gaz sont dépendants de la matrice polymérique et de la température de pyrolyse. A des températures plus élevées a lieu la décomposition des charges thermiquement instables, comme le carbonate de calcium présent dans plusieurs échantillons.

Les surfaces de fibres de carbone obtenues par la pyrolyse d'un composite à matrice organique sont généralement contaminées par des résidus carboniques (char) formés lors de la dégradation de la résine. La formation du char est liée à la quantité d'atomes d'hydrogène disponibles pour la stabilisation des radicaux formés dans les réactions de pyrolyse. Ainsi, le rapport molaire entre les atomes de H et C dans la macromolécule de la résine est une indication de la capacité de formation de ces résidus. Lorsque le ratio H/C est au dessous ou proche de l'unité l'apparition du char peut être considérée. Le Tableau 1.2 ci-dessous présente les températures de pyrolyses et le rendement de formation de résidus carboniques des matrices polymériques les plus utilisées (GOODSHIP, 2010).

Polymère	Ratio H/C	Température de Pyrolyse (°C)	de Char (%) )	
TPU	1,6	300-370	5	
Polyester	0,9	370-460	26	
Epoxy	1,1	370-460	15	
PBT	1	370-430	3	
PET	0,8	400-460	11	
PA6	1,8	430-490	0	
PA12	1,9	440-490	0	
РР	2	450-500	0	
PC	0,9	480-570	22	
Phénoliques	1	450-580	30-50	
PPS	0,7	520-600	54	
PEEK	0,6	560-640	55	

Tableau 1.2 – Caractéristiques des matrices polymériques dans le procédé de pyrolyse (GOODSHIP, 2010)

En général, la formation de la couche de résidus carboniques sur les fibres de carbone est une situation à éviter. En effet, les fibres doivent être propres pour pouvoir être ré-utilisées dans la formulation des nouveaux composites. Afin d'éliminer ces résidus carbonés indésirables sur les fibres, un post-traitement oxydant est souvent réalisé, associé au procédé de pyrolyse. Quelques procédés de recyclage de PRFCs sont réalisés directement sous une atmosphère déjà oxydante et ne font pas appel à un post-traitement. Cependant, si l'oxydation est excessive, les propriétés mécaniques des fibres de carbone peuvent subir une forte réduction.

#### 1.4.3.2 Pyrolyse associée à un post-traitement oxydant

Parmi les travaux effectués, Meyer et al. (2009) ont étudié l'optimisation du processus de pyrolyse, afin de récupérer les fibres de carbone avant des propriétés mécaniques proches de celles des fibres neuves. L'influence des différents paramètres du processus, comme la température, la durée de l'isotherme et l'atmosphère du four, a été étudiée lors des analyses thermogravimétriques (ATG). Les expériences ont été menées sous azote et sous air synthétiques. D'après les résultats, la décomposition de la résine époxy dans une atmosphère inerte a été plus dépendante de la température que du temps. A 700°C, les fibres de carbone ont été récupérées avec très peu de résidus pyrolytiques. En présence d'air, la température de pyrolyse et la durée de la réaction ont une forte influence sur la dégradation de la matrice polymérique et également sur les propriétés des fibres de carbone recyclées. En effet, des températures de fonctionnement très élevées, combinées avec un long temps de réaction, conduisent à un endommagement des propriétés mécaniques de fibres de carbone. Selon les résultats de l'ATG sous air, les fibres de carbone ne sont pas oxydées en-dessous de 600°. A partir de ces résultats, des essais de pyrolyse sur une échelle semi-industrielle ont été réalisées. Le procédé combine une première étape de pyrolyse à 550 °C pendant 2 h dans une atmosphère inerte et une deuxième étape à 550 °C dans une atmosphère d'air. Ce procédé a permis d'obtenir des fibres de carbone propres avec des propriétés mécaniques élevées.

De manière similaire, une étude réalisée à l'Université de Leeds en Angleterre par Nahil et al. (2011) a utilisé également le procédé de pyrolyse et un post-traitement sous air (voir Figure 1.11). Les déchets d'un composite composé de fibres de carbone et d'une résine polybenzoxazine ont été pyrolysés à 350, 400, 450, 500 et 700°C. Ensuite, afin d'éliminer les résidus pyrolytiques (char), deux températures d'oxydation ont été testées : 500 et 700 °C. Les fibres de carbones récupérées après une pyrolyse d'une heure à 500 °C suivie d'une oxydation à 500 °C durant 2h conservent 90 % de la résistance à la traction des fibres vierges. Cependant, avec une oxydation à 700 °C la conservation de propriétés mécaniques n'est que de 30 % et les fibres présentent une surface très endommagée.



reproduite de Nahil et al. (2011) avec l'autorisation d'Elsevier Figure 1.11 – (a) composite avant pyrolyse, (b) après pyrolyse et (c) après oxydation

Dans un autre travail récemment publié, Yang et al. (2015) ont essayé d'optimiser l'atmosphère oxydant, la température et le temps de réaction afin d'obtenir des fibres de carbone propres, sans résidus, et de bonnes qualités après le traitement thermique d'un PRFC dans un réacteur pyrolytique à lit fixe. Le milieu oxydant utilisé a été un mélange d'azote et oxygène à différentes concentrations. La condition optimale déterminée après différents essais (650 °C, 45 min et 5%  $O_2$ – 95%  $N_2$ ) a permis de récupérer des fibres de carbone propres qui ont retenu 80 % de la résistance à la traction de celle de fibres vierges. Il a aussi été observé que lorsque la concentration d'oxygène a passé à 20 %, les fibres n'ont conservé que 50 % de leur résistance en traction initiale.

#### 1.4.3.3 Traitement thermique sous air

Le traitement thermique en four à lit fluidisé sous air a été également développé et utilisé pour la récupération des fibres de carbone et de verre de composites à matrices polymériques. Le procédé consiste à alimenter les déchets de composites déchiquetés (morceaux de 25 mm environ) dans un lit fluidisé, constitué généralement de sable de silice. Un flux d'air chaud (vitesses 0,4 à 1 m/s), à des températures de 450 à 550°C, passe au travers du lit où la matrice organique se volatilise et libère ainsi les fibres et les charges. Les molécules oxydées et les filaments de fibres sont transportés par le flux d'air, tandis que les composants plus lourds (charges) restent dans le lit. Ensuite, les fibres sont séparées du flux d'air dans un cyclone et la résine est totalement oxydée dans une chambre de combustion secondaire à environ 1000°C. Cette combustion génère des gaz propres et l'énergie produit peut être récupérée. La figure ci-dessous illustre le procédé de traitement thermique à lit fluidisé (PICKERING et al., 2000 ; YIP et al., 2002 ; PICKERING, 2006). Les fibres de carbone obtenues après un traitement réalisé à 550°C, présentent une dégradation d'environ 25% de leur résistance à la

traction mais leur rigidité originelle a été conservée. Les surfaces des fibres récupérées sont relativement propres et sans contamination superficielle significative.



Figure 1.12 - Traitement thermique de composites en four à lit fluidisé (KRAWCZAK, 2011)

Un traitement thermique de PRFC sous air atmosphérique a été également développé lors des travaux réalisés par Rodrigues et al. (2014) à l'Université Fédérale de São Carlos au Brésil. Ce traitement a été appliqué pour récupérer les fibres de carbones du composite à partir de la dégradation complète de la matrice (résine époxy dérivée du DGEBA). Différentes conditions expérimentales ont été utilisées. La température de 450°C durant 2h est celle ayant achevée l'élimination complète de la résine sans dégradation des fibres de carbone. L'évolution des gaz produits lors de la dégradation de la résine fait aussi l'objet de cette étude. Il a été observé que les concentrations de méthane et de dioxyde de carbone augmentent de manière significative pendant les 10 premières minutes du traitement puis diminuent au fur et à mesure.

#### 1.4.3.4 Pyrolyse assistée par micro-ondes

Le procédé de pyrolyse assistée par micro-ondes a été aussi envisagé dans les dernières années pour récupérer les fibres de verre ou de carbone des composites. Ce procédé a été proposé dans les recherches réalisés par Lester et al. (2004) à l'Université de Nottingham, par Åkesson et al. à l'Université de Borås (2012) ainsi que par la société américaine Eltron Research. Le principal avantage des micro-ondes est que le chauffage se fait à l'intérieur du matériau composite. Le transfert thermique est donc plus rapide, ce qui permet des économies d'énergie. Comme pour la pyrolyse, ce procédé est réalisée dans une atmosphère inerte et la matrice se décompose en gaz et huile. Cependant, en termes d'efficacité de dégradation de la résine et de conservation des propriétés mécaniques des fibres obtenues, les résultats sont généralement moins significatifs que dans une pyrolyse classique (BOULANGHIEN, 2015).

#### 1.4.3.5 Le procédé de vapo-thermolyse

Le recyclage de composites à matrices organiques renforcées de fibres de carbone par vapo-thermolyse est une nouvelle approche développée au sein de notre laboratoire, RAPSODEE. Il s'agit d'un procédé thermique de dégradation des matrices organiques des composites par utilisation de la vapeur d'eau surchauffée. Comme en pyrolyse, le traitement est réalisé à pression atmosphérique et produit des solides (fibres) et des gaz (condensables et non-condensables). La vapeur d'eau surchauffée amène à une dégradation plus complète de la matrice polymérique par rapport à la pyrolyse conventionnelle pour la même température. Le milieu moins oxydant que dans un traitement sous air, permet l'élimination des résidus carbonés (char) et de mieux conserver les propriétés mécaniques des fibres.

Il a été observé que la vapeur d'eau surchauffée permet de diminuer la température de transition vitreuse des structures carboniques et facilite la formation et l'évolution de bulles de gaz en abaissant la viscosité du polymère à l'état fondu. Par conséquent, l'élimination des matières organiques du résidu carboné est facilitée, réduisant ainsi leur temps de séjour au sein de la matrice organique (ZHANG, 2009).

D'ailleurs, Kalitko (2008) a proposé le recyclage des pneus usés par vapor-thermolyse. Il a constaté que la présence de vapeur d'eau permet également de stabiliser la température dans le réacteur ce qui diminue le risque d'explosion. De plus, la vapeur peut réduire considérablement la pression partielle et la température des gaz émis pendant le processus de dégradation thermique.

Des composites à matrices thermodurcissables époxydes ont été traités par cette nouvelle technologie de vapo-thermolyse, dans une première étude réalisée par Sheng Yin Ye (2012). Par exemple, pour un composite à la matrice RTM6, le taux d'élimination de la résine a été supérieur à 99 % et les fibres obtenues ont conservé plus de 90 % de leur résistance à la traction. En parallèle, ce composite a été recyclé par pyrolyse classique, c'est-à-dire en absence d'eau, avec les mêmes conditions opératoires. Les essais en pyrolyse ont abouti à des taux de dégradation de la matrice plus faibles et à une baisse plus importante des propriétés mécaniques des fibres que celles observées en vapo-thermolyse.

#### 1.4.3.6 Recyclage thermique à l'échelle industrielle

- *ELG Carbon Fibre Ltd* : basée à Coseley au Royaume-Uni, le groupe a mis en place la première opération de recyclage de fibres de carbone à l'échelle commerciale utilisant un réacteur de pyrolyse. Leur procédé est mis en œuvre dans une installation à haut rendement énergétique avec un four semi-continu qui a la capacité de traiter 2000 tonnes de déchets composites chaque année. Le four est sous une atmosphère contrôlée pour éviter la formation de char et dispose d'un système de combustion intégrée qui réduit les émissions des gaz et leurs effets sur l'environnement. Le pouvoir calorifique de la résine est récupéré et renvoyé dans le procédé (PIMENTA, 2010). Les fibres de carbone recyclées sont propres et présentent des performances correctes : une baisse de 4 à 7 % du module et 2 à 15 % de la résistance à la traction uniaxiale.

- *CFK Valley Stade Recycling GmbH*, société allemande, utilise un procédé de pyrolyse en continu développé, en 2007, en collaboration avec l'Université technique de Hambourg-Harburg et ReFiber ApS. Ce procédé, adapté au traitement de plusieurs types de déchets CFRP, compte aussi une étape supplémentaire d'oxydation pour l'élimination des résidus carboniques formées sur les fibres. Avant le traitement pyrolytique, les déchets de composite sont triés selon le type de fibres qu'ils contiennent et selon leur voie de mise en œuvre originale. Leur procédé a une capacité de traitement de 1000 tonnes par an et produit principalement des fibres courtes (broyées ou coupées).

- *Karborek*, société basée en Italie, crée en 1999, utilise un procédé de pyrolyse pour le traitement de déchets composites à fibres de carbone. Un procédé breveté pour l'élimination du char est associé au réacteur pyrolyse. Leur installation actuelle fonctionne depuis 2014 avec une capacité annuelle pour traiter 1500 tonnes déchets (JOB, 2014). Les fibres de carbone récupérées sont commercialisées sous forme de fibres broyées ou coupées. Elles conservent environ 90 % de leur résistance mécanique initiale.

- *Materials Innovation Technologies - RCF* est une entreprise de recyclage de fibres de carbone située aux Etats-Unis. Leur installation de traitement de composites à fibres de carbone par pyrolyse possède une capacité de recyclage de 2000 tonnes par an. Cette entreprise fait également des opérations de moulage et de fabrication utilisant une machine conçue sur mesure, à grande échelle, avec un processus de pré-forme en trois dimensions (3DEPTM).

## **1.5 CONCLUSIONS**

Cette présentation générale des matériaux composites à matrice organique et leur valorisation permet de situer le contexte de cette étude. Les composites renforcés à fibres de carbone ont connu une immense croissance dans les dernières années, liée à la demande des matériaux légers avec des hautes performances. La situation environnementale et les aspects économiques ont poussé la gestion et valorisation des déchets de ces matériaux. Plusieurs types de filières de recyclage ont été développées et appliquées pour la récupération des fibres de carbone présente dans le composite, afin d'envisager leur réutilisation.

Le procédé de recyclage mécanique ne produit aucun gaz dangereux mais les fibres de carbone obtenues par ce procédé présentent une dégradation sensible des propriétés mécaniques et ont leur longueur très réduite. Les procédés chimiques et thermiques sont plus adaptés pour le recyclage des fibres de carbone car les propriétés de celles-ci ne sont pas significativement dégradées. La solvolyse (procédé chimique) permet une bonne conservation des propriétés mécaniques et de la longueur de la fibre, ainsi qu'un fort potentiel de valorisation des matériaux provenant de la résine. Cependant, dans les solvolyses à basses températures des solvants dangereux pour l'environnement sont utilisés et dans les solvolyses en conditions supercritiques ou quasi critiques des pressions élevées sont requises. Parmi les procédés de recyclage thermique (pyrolyse ou oxydation), la pyrolyse est majoritairement utilisée par les industriels. Elle consiste en une dégradation thermique de la résine à des températures moyennement élevées, sous pression atmosphérique et en l'absence d'oxygène. Néanmoins, lors de ce procédé, des dépôts de char sont observés sur la surface des fibres de carbone. Il est donc nécessaire d'ajouter un étape supplémentaire dans une atmosphère oxydante afin d'éliminer ces résidus. Toutefois, si l'oxydation est excessive, les propriétés mécaniques des fibres peuvent être affectées.

Dans ce contexte, une nouvelle technologie de traitement thermique, la vapo-thermolyse, est en cours de développement pour le traitement des déchets composites à fibres de carbone. Ce procédé utilise la vapeur d'eau surchauffée comme milieu réactionnel pour dégrader la matrice organique, à pression atmosphérique et à des températures similaires à celles de la pyrolyse. L'atmosphère moins oxydante que les procédés thermiques sous air amène à récupérer des fibres propres et de bonnes qualités. Il semble que la vapo-thermolyse réalise un bon compromis entre tous les avantages des différents procédés cités précédemment. C'est ce que s'évertueront à montrer les travaux de cette thèse.

# 1.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ÅKESSON D., FOLTYNOWICZ Z., CHRISTEEN J., SKRIFVARS M., Microwave pyrolysis as a method of recycling glass fibre from used blades of wind turbines, *Jounal of Reinforced Plastic Composites*, 31, pp. 1136–1142, 2012.

BALEY C., Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites, *Techniques de l'ingénieur – Matériaux Fonctionnelles,* (N 2 220), pp. 1-12, 2005.

BATHIAS C., Matériaux composites, 2eme édition, édition Dunod-l'usine nouvelle, Paris, 2005.

BERTHELOT J. M., Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures, 4eme edition, *édition Masson, Paris*, 1992.

BOULANGHIEN M., Etat de l'art sur les technologies de traitement des matériaux composites et le recyclage des fibres de carbone, *document interne à Alpha Recyclage Composites*, pp. 1-42, 2015.

BOULANGHIEN M., Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse, *thèse*, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, France, 2014.

CESKAA, Global Carbon Fiber and Carbon Fiber Reinforced Plastic Market : 2015-2020, *Ceskaa Market Research*, 2015.

DANG W., KUBOUCHI M., YAMAMOTO S., SEMBOKUYA H., TSDU K., An approach to chemical recycling of a epoxy resin cured with amine using nitric acid, *Polymer*, 43, pp. 2953-2958, 2002.

DIRECCTE, Etude de la filière des matériaux composites thermoplastiques, *Département Développement Economique, Compétitivité et international*, 2014.

DRAPIER S. Mécanique des Composites Hautes Performances, *Ecole Nationale Supérieure de Saint-Etienne*, 2014.

DUPUPET G., Fibres de carbone, *Techniques de l'ingénieur - Textiles traditionnels et textiles techniques*, (AM 5 134), pp. 1–15, 2008.

ELGHAZZAOUI H., Contribution à l'étude de la dégradation des composites carbone/époxy par solvolyse dans l'eau subcritique et supercritique en vue de leur recyclage, *thèse*, Université de Nantes, France; 2012.

FERABOLI P., KAWAKAMI H., WADE B., GASCO F., DeOTO L., MASINE A., Recyclability and reutilization of carbon fiber fabric/epoxy composites, *Journal of composites Materials*, 46, pp. 1459-73, 2012.

GAY D., Matériaux composites, 5<sup>ème</sup> édition, Lavoisier, 2005.

GENDRE L., Matériaux composites et structures composites, Sciences de l'ingénieur, 2011.

GOODSHIP V., Management recycling and reuse of waste composites, *Woodhead Publishing Limited*, Cambridge, 2010.

HYDE J. R., LESTER E., KINGMAN S., PICKERING S., WONG K. H., Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery: A viability study, *Composites Part A*, vol. 37(11), pp. 2171–2175, 2006.

JAHN B., Composites Market Report 2013, *AVK - Federation of Reinforced Plastics* e.V, *Carbon Composites e. V.*, 2013

JIANG G. Z., PICKERING S. J., LESTER E., BLOOD P., WARRIOR N., Characterisation of carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol, *Composites Science and Technology*, 69, pp ; 192-198, 2009.

JOB S., Recycling Composites Commercially, Reinforced Plastics, 58, pp. 32-38, 2014.

KALITKO V. A., Steam-thermal recycling of tire shreds: Calculation of the rate of explosionproof feed of steam, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 81(4), pp. 781–786, 2008.

KRAUS T., KUNHEL M., Composite Market Report 2014, AVK - Federation of Reinforced Plastics e.V, Carbon Composites e. V., 2014.

KRAWCZAK P. Recyclage des composites, *Techniques de l'ingénieur - Plasturgie : procédés spécifiques aux composites*, (AM 5 895), pp. 1-17, 2011.

LEDRU Y., Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques, *Thèse*, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2009.

LESTER E., KINGMAN S., WONG K. H., RUDD C., PICKERING S., HILAL N. Microwave heating as a means for carbon fibre recovery from polymer composites: a technical feasibility study, *Materials Research Bulletin*, 39, pp.1549–56, 2004.

LI J., XU P. L., ZHU Y. K., DING J. P., XUE L. X., A promissing strategy for chemical recycling of carbon fiber/thermoset composites : self-accelerating decomposition in a mild oxidative system, *Green Chemistry*, 14, 3260-3263, 2012.

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, *Polymer Degradation and Stability*, 97, pp ; 214-220.

LIU Y., MENG L., HUANG Y., DU J., Recycling of carbon/epoxy composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, pp. 1912-1916, 2004.

LUCINTEL LLC, Growth Opportunities in the Global Carbon Fibre Market: 2014-2019, Irving, 2014.

MARKETS AND MARKETS, Thermoplastic Composites Market by Product Type (SFRT, LFRT, GFRT, CFRT), by Fiber Type (Carbon Composite, Glass Composite, among others), by Application (Transportation, Aerospace & Defense, Electricals & Electronics, Consumer Goods, among others) and by Region - Trends & Forecasts to 2020, juillet 2015.

MEYER L. O., SCHULTE K., GROVE-NIELSON E., CFRP - recycling following a pyrolysis route: Process optimization and potentials, *Journal of Composite Materials*, vol. 43(9), pp. 1121–1132, 2009.

MORIN C., LOPPINET-SERAMI A., CANSELL F., AYMONIER C., Near - and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: state of the art, *The Journal of Supercritical fluids*, 66, pp. 232 – 240, 2012.

NAHIL M. A., WILLIAMS P. T., Recycling of carbon fibre reiforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, pp. 67-75, 2011.

NIE W., LIU J., LIU W., WANG J., TANG T., Decomposition of waste carbon fiber reinforced epoxy resin composites in molten potassium hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*, 111, pp. 247-256, 2015.

OKAJIMA I., HIRAMATSU M. SHIMAMURA Y., AWAYA T., SAKO T., Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Plastic Using Supercritical Methanol, *The Journal of Supercritical Fluids*, 91, pp 68-76, 2014.

OKAJIMA I., YAMADA K., SUGETA T., SAKO T., Decomposition of epoxy resin and recycling of CFRP with sub-and supercritical water, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 28, pp. 553-558, 2002.

OLIVEUX G., DANDY L. O., LEEKE G. A., Current status of recycling of fibre reinforced polymers : Review of technologies, reuse and resulting properties, *Progress in Materials Science*, 72, pp. 61-99, 2015.

ONWUDILI J. A., YILDIRIR E., WILLIAMS P. T., Catalytic Hydrothermal Degradation of Carbon Reinforced Plastic Wastes for Carbon Fibre and Chemical Feedstock Recovery, *Waste and Biomass Valorisation*, 4, pp. 87-93, 2013.

PALMER J. A. T., Mechanical recycling of automotive composites for use as reinforcement in thermoset composites, *thesis*, University of Exeter, 2009.

PICKERING S. J., KELLY R. M., KENNERLEY J. R., RUDD C. D., A fluidized bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites, *Composites Science and Technology*, vol. 60(4), pp. 509–523, 2000.

PICKERING, S.J., Recycling technologies for thermoset composite materials – current status. *Composites Part A*, 37, 1206–1215, 2006.

PIMENTA S. PINHO S. T., Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications : Technology review and market outlook. *Wate Management* 31, pp. 378-392, 2011.

PINERO-HERNANZ R., DODDS C., HYDE J., GARCIA-SERNA J., POLIAKOFF M., LESTER E., COCERO M. J., KINGMAN S., PICKERING S., WONG K. H., Chemical recycling of carbon fibre composites in nearcritical and supercritical water, *Compose Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, pp. 454-461, 2008.

PINERO-HERNANZ R., GARCIA-SERNA J., DODDS C., HYDE J., POLIAKOFF M., COCERO M. J., KINGMAN S., PICKERING S., LESTER E., Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions, *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 46(1), pp. 83–92, 2008.

RODRIGUES G. G. M., PAIVA J. M. F., CARMO J. B., BOTARO V. R., Recycling of carbon fibers composites of DGEBA epoxy matrix by thermal degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 109, pp. 50-58, 2014.

ROUX M., DRANSFELD C., EGUEMANN N., GIGER L., Processing and recycling of a thermoplastic composite fibre/PEEK aerospace, *Proceedings of the 16th European conference on composite materials (ECCM)*, 2014.

SCHINNER G., BRANDT J., RICHTER H., Recycling Carbon-Fiber-Reinforced Thermoplastic, *Journal of Thermoplastic Composite Material*, 9, pp. 239-245, 1996.

SHIBATA K., FRP recycling technology by dissolving resins under ordinary pressures, *JEC Composites*, July – August, pp. 50-52, 2011.

TAGAYA H., SHIBASAKI Y., KATO C., KADOKAWA J., HATANO B., Decomposition reactions of epoxy resin and polyetheretherketone resin in sub- and supercritical water, *Journal Material Cycles and Waste Manage*, 6, pp. 1–5, 2004.

THOMAS C., Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone / matrice polyamide : application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type IV, *thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.

USHIKOSHI K., KOMATSU N., SUGINO M., Recycling of CFRP by pyrolysis method, *Journal* of the Society of Materials Science, Japan, vol. 44(499), pp. 428–431, 1995.

YANG J., LIU J., LIU W., WANG J., TANG T., Recycling os carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentration in nitrogen-oxygen atmosphere, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *112*, *pp. 253-261*, *2015*.

YANG Y., BOOM R., IRION B., HEERDEN D-J., KUIPER P., WIT H., Recycling of composites materials, *Chemical Engennering and Processing : Process Intenssification*, 51, pp. 53-68, 2012.

YIP H. L. H., PICKERING S. J., RUDD C. D., Characterisation of carbon fibres recycled from scrap composites using fluidized bed process. *Plastics Rubber Composites*, 31(6), 278-82, 2002.

YOON K. H., DIBENEDETTO A. T., HUANG S. J., Recycling of unsaturated polyester resin using propylene glycol, *Polymer*, 38, pp. 2281-2285, 1997.

ZHANG S-Y, HONG R. R., CAO J., Influence of manure types and pyrolysis conditions on the oxidation behavior of manure char, *Bioresource Technology*, 100, pp. 4278-4283, 2009.

# **Chapitre 2**

# Matériaux et méthode de l'essai de traction sur les monofilaments des fibres de carbone

# Sommaire

2.1	INTRO	DUCTION	51
2.2	MATE	RIAUX	52
2.2	2.1 Co	mposites Thermoplastiques (PA6 et PPS)	52
	2.2.1.1	Résines PA6 et PPS	53
	2.2.1.2	Fibres de Carbone T700S	54
2.2	2.2 Co	mposites Thermodurcissables	55
	2.2.2.1	Composite RTM6	55
	2.2.2.2	Composite SR1710	56
	2.2.2.3	Composite Sikadur 30	57
	2.2.2.4	Composite M21	57
2.3	METH	DDE DE L'ESSAI DE TRACTION SUR LE MONOFILAMENTS DES FIBRES DE	
CARE	BONE		59
2.3	3.1 Pr	incipe de la méthode	59
2.3	3.2 Pr	otocole expérimental	59
2.4	CONCL	USIONS	61
2.5	REFER	ENCES BIBLIOGRAPHIQUES	62

### **2.1 INTRODUCTION**

Comme décrit dans le chapitre précèdent, un matériau composite est constitué d'un renfort (fibres de carbone, verre, aramide) qui assure l'essentiel de la tenue mécanique et d'un lien appelée matrice qui est généralement une matière plastique (composite à matrice organique) et qui assure la cohésion de l'ensemble de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort. Les matrices organiques employées dans les composites sont des résines polymères. Il en existe deux types : les thermodurcissables et les thermoplastiques

Les composites renforcés à fibres de carbone sont des matériaux complexes et difficiles à fractionner dans leurs composants élémentaires. On rappelle que l'objectif du procédé de vapo-thermolyse est de dégrader la matrice polymère de ces composites pour récupérer les fibres de carbone. Par conséquent, la détermination des paramètres optimaux de ce procédé dépend fortement de la nature de la matrice. Il est donc intéressant de bien connaître les composites utilisés dans l'étude.

Cette thèse se focalise principalement sur la valorisation de déchets de composites thermoplastiques. Deux composites à base de deux résines thermoplastiques différentes (polyamide 6 (PA6) et polysulfure de phénylène (PPS)) ont été traités.

Cependant, à la fin de l'étude, à l'échelle pilote, des thermodurcissables ont été également utilisés afin de réaliser quelques essais complémentaires sur un mélange de composites thermoplastiques et thermodurcissables.

Le choix de ces composites est basé sur la difficulté de recyclage de ces matériaux et sur l'aspect économique du procédé de vapo-thermolyse. En effet, à terme ce procédé doit pouvoir être appliqué à la valorisation de la gamme la plus large possible de déchets de composites à matrices polymériques renforcés à fibres de carbone.

La première partie de ce chapitre est dédié à la présentation des différents composites utilisés au cours de cette thèse, leurs fibres de carbone et résines respectives. La deuxième partie décrit la méthode d'essai de traction sur les monofilaments. Cette méthode a été employée pour déterminer la résistance à la traction des fibres de carbone obtenues après le traitement du composite par vapo-thermolyse.

# 2.2 MATERIAUX

Dans cette thèse, les composites sont nommés selon la résine utilisée lors de leur fabrication. Par exemple, le composite PA6 est fabriqué avec la résine polyamide 6 (PA6), le composite PPS est composé de la résine polysulfure de phénylène (PPS).

## 2.2.1 Composites Thermoplastiques (PA6 et PPS)

Notre étude est tout particulièrement centrée sur les composites thermoplastiques, provenant de chutes de fabrication fournie par Toray Carbon Fibers Europe S.A. Ces composites utilisent les fibres Torayca® et font partie de la gamme Carbostamp® unidirectionnelles. Ce sont des rubans imprégnés fibres de carbone/thermoplastiques, disponibles en différentes largeurs et offrent un excellent rapport cadence de production - performance mécanique.

Les rubans Carbostamp® ont été spécialement développés pour des marchés à productivité élevée : l'industrie automobile, les sports et loisirs et l'industrie aéronautique. Ils présentent plusieurs caractéristiques et avantages :

- Cycle de moulage très court (de 15 secondes à 2 min) ;
- Excellent comportement par rapport à l'impact et à la fatigue ;
- Stockage illimité à température ambiante ;
- Finition de surface irréprochable ;
- Soudage possible ;
- Coût final inférieur à un thermodurcissable ;
- Post-formable.

Deux types de composites fabriqués avec les matrices thermoplastiques polyamide 6 (PA6) et polysulfure de phénylène (PPS) ont été utilisés dans cette étude. Il sont tous les deux mise en forme avec le même type de fibre : T700SC-12K-M0E.



Ruban Carbostamp® UD

**Epaisseur :** 0,28 mm **Poids des fibres / m<sup>2</sup> :** 250 g/m<sup>2</sup> **Type de fibre :** Torayca® T700S M0E **Teneur volumique fibres (en volume) :** 45 %

Figure 2.1 - Rubans Carbostamp Thermoplastiques

#### 2.2.1.1 Résines PA6 et PPS

- Polyamide 6 (PA6)

Le polyamide 6 est un polymère semi-cristallin obtenu par une polymérisation hydrolytique par ouverture des cycles lactames (ɛ-caprolactame).



Figure 2.2 - Structure chimique du polyamide 6 (PA6)

Les polyamides, d'une façon générale, présentent de bonnes propriétés : résistance élevée à la rupture en traction et aux sollicitations à grandes vitesses ; bonne tenue à la fatigue ; bonne résistance aux solvants et aux bases et une bonne conservation de leurs propriétés jusqu'à leur température de fusion (215 °C pour le PA6). Cependant, la forte concentration des motifs amides fait que les polyamides sont des matériaux très sensibles à l'humidité. Le polyamide 6 a une reprise hydrique de 9,5 % à 23°C et 50 % d'humidité relative (GUERIN, 1994 et THOMAS, 2011).

D'après la fiche technique, la température de moulage utilisée pour la fabrication du composite PA6 est d'environ 287 °C.

#### - Polysulfure de phénylène (PPS)

Le polysulfure de phénylène (PPS) est un polymère semi-cristallin formé d'une chaîne de noyaux benzéniques réunis entre eux par un atome de soufre. Cette structure qui permet une délocalisation des doublets libres de l'atome de soufre (e<sup>-</sup> n) vers le cycle aromatique lui confère une grande stabilité par l'énergie de résonance ainsi gagnée. Il est obtenu par la réaction du paradichlorobenzène avec le sulfure de sodium dans des solvants aprotiques polaires, comme le N-méthylpyrrolidone.



Figure 2.3 – Structure chimique du polysulfure de phénylène (PPS)

Le PPS possède une excellente résistance thermique, dont la température de transition vitreuse est 85 °C et celle de fusion est 280°C. Il présente également une forte résistance chimique et à l'hydrolyse, une dureté élevée, une haute résistance mécanique, une grande rigidité, et une faible absorption de l'humidité. De plus, il a d'excellentes caractéristiques électriques et est retardateur de flammes intrinsèquement. Ce polymère est souvent choisi par rapport aux métaux et aux plastiques thermodurcissables pour des utilisations dans des applications exigeantes, telles que : pompes, vannes, trains électriques, etc (PARDOS, 2012).

#### 2.2.1.2 Fibres de Carbone T700S

Les fibres Torayca® sont produites à partir d'un traitement pyrolytique d'un précurseur de fibres acryliques (PAN), puis un traitement de surface et enfin un processus d'ensimage. Le système de code suivant est appliqué pour désigner les types des fibres produites.



Figure 2.4 – Code d'identification des fibres Torayca®

Les composites thermoplastiques Carbostamp® unidirectionnelles sont fabriqués à partir des fibres T700SC-12K-M0E. Le type de fibre T700S correspond à la résistance à la traction (T pour Tensile Strength). Ces fibres présentent une haute résistance à la traction (711 ksi = 4900 MPa), un module de traction standard (230 GPa) et une structure textile sans torsion (lettre C). Elles ont subi un traitement de surface et un ensimage avec une teneur d'agent de collage de 0,5% (lettres M, 0 et E).

#### 2.2.2 Composites Thermodurcissables

Des composites thermodurcissables seront également mentionnés et utilisées dans certaines parties de cette thèse. Ces matériaux ont été déjà utilisés lors d'une étude précédente réalisée par Sheng Yin Ye (2012) sur la valorisation de ces composites par le même procédé de dégradation thermique, la vapo-thermolyse.

#### 2.2.2.1 Composite RTM6

Les plaques de composite RTM6 ont été fabriquées à ICA (Institut Clément Ader) de l'Ecole des Mines d'Albi et utilisent la résine époxy RTM6 et les fibres de carbone IMS60 E13 24K 830 Tex. Le taux massique de résine dans ce composite varie entre 30 et 35 %.



Figure 2.5 – Composite RTM6

#### - Résine RTM6

La résine thermodurcissble RTM6 est une résine époxy mono-composant de température de service comprise entre -60 et 180 °C, commercialisée sous le nom HexFlow® RTM6 par Hexcel. A température ambiante elle se présente sous forme d'un liquide visqueux brun translucide, mais sa viscosité diminue rapidement lorsque la température augmente, ce qui rend facile sa mise en œuvre par le procédé d'injection. Cette résine possède une température de transition vitreuse élevée (167 °C) et offre aux composites des propriétés mécaniques correctes. Elle est particulièrement développée pour les domaines des industries aéronautiques et spatiales (KEPNANG, 2011).

#### - Fibres de carbone IMS60

Le composite RTM6 utilise les fibres de carbone Toho Tenax® IMS60 E13 24K 830 Tex de module intermédiaire (290 GPa, IMS : Intermediate Modulus). E13 correspond au type d'ensimage (époxy) et à la quantité appliquée (1,3 %). 24K représente le nombre de filaments (24000) et 830 tex la densité linéaire nominale sans ensimage. Ces fibres sont adaptées aux applications où la résistance et la force sont exigées (YE, 2012).

#### 2.2.2.2 Composite SR1710

Les composites SR1710 sont des composites multidirectionnels élaborés à partir des tissus de fibres de carbone AS4C et d'une résine époxyde Sicomin SR1710 avec un taux massique de résine d'environ 40 %. Comme pour le composite RTM6, les plaques de ce composite ont été également fabriquées à ICA par un procédé LRI (Liquid Resin Infusion – Infusion de résine liquide).

#### - Résine Sicomin SR1710

Cette résine thermodurcissable est fournie par la société Sicomin avec le nom « Sicomin SR1710 ». Au contraire de la résine RTM6, le SR1710 est un système époxyde à deux composants (pré-polymères) : DGEBA en majorité et N,N-diglycidylaniline. Ce dernier permet de diminuer la viscosité de la résine. Ce système est réticulé avec un mélange de durcisseurs du type polyamine (Sicomin SD8822).

La faible viscosité fait que cette résine est bien adaptée à des procédés de mise en œuvre des composites utilisant le transfert de résine (RTM – Resin Transfer Molding), tels que l'infusion et l'injection. La résine SR1710 est adéquate pour la réalisation des grandes pièces et présente aussi une excellente rétention des propriétés mécaniques dans un milieu humide (YE, 2012).

#### - Fibres de Carbone AS4C

Les fibres de carbone AS4C sont fabriquées par Hexcel sous le nom HexTow® AS4C contenant des mèches avec 6000 (6K) filaments. Il s'agit des fibres de carbone qui correspondent à la gamme de fibres haute résistance (HR) et module intermédiaire (résistance à la traction : 4320 MPa, module en traction : 231 GPa). Elles sont principalement utilisées pour des applications aéronautiques et spatiales.



Figure 2.6 – Composite SR1710

#### 2.2.2.3 Composite Sikadur 30

Le composite Sikadur 30, fourni par Toray Carbon Fibers Europe S.A., est présenté sous forme de profilé pultrudé unidirectionnel d'environ 1 mm d'épaisseur. La teneur en renfort (fibres) est élevée et il contient approximativement 20 % en masse de résine. Il est élaboré avec les fibres Torayca® T700SC-12K-60E et la résine Sikadur 30.

La résine Sikadur 30 est une colle structurale thixotrope à 2 composants, mélange de résine époxyde et des fillers spéciaux, de haute tolérance à l'humidité, haute résistance et haute module. Cette résine se durcit à température ambiante (YE, 2012).

Le type de fibres de carbone utilisées comme renfort est le même que celui des composites thermoplastiques PA6 et PPS, la T700SC. La différence est le type d'ensimage utilisé : dans la fibre T700SC-12K-60E, le code « 6 » indique un ensimage compatible époxy ; tandis que la fibre T700SC-12K-M0E (composites PA6 et PPS) le code « M » désigne un ensimage développé pour des applications à hautes températures (section 2.2.1.2 – Fibres de carbone T700S).



Figure 2.7 - Composite Sikadur 30

#### 2.2.2.4 Composite M21

Le composite M21 est un préimprégné, produit par Hexcel Composite France sous le nom HexPly® M21, utilisé dans l'industrie aéronautique pour des pièces de structures primaires et secondaires. La résine M21 est préimprégnée sur les fibres de carbone unidirectionnelles T700GC. Le taux massique de résine dans le matériau est de 35%. Selon la fiche technique, l'épaisseur de plis après cuisson est d'environ 0,26 mm (PARIS, 2011).

#### - Résine M21

La résine M21 confère aux composites une bonne tolérance à l'endommagement et possède également de hautes performances mécaniques (résistance aux chocs). Cette résine

thermodurcissable, basée sur un système classique époxy, est chargée par des agents thermoplastiques, responsables de limiter la propagation des fissures. La résine M21 est donc constituée d'un mélange des composés époxydes (bisphenol F diglycidyl ether et triglycidyl meta aminophenol), d'amines tétrafonctionnelles (paraglycidyl amine) et d'un agent de cuisson (diaminodiphenylsulphone). La partie thermoplastique correspond à environ 30% en masse de résine et est constituée de polyamides 6, de copolymères polyamides 6/12 et du polyéthersulfone (PES), polymère de renforcement dissous dan la matrice (PARIS, 2011).

- Fibres T700G

Les fibres utilisées dans la formulation du Composite M21 sont les fibres de carbone T700 GC (Haute Résistance : 4900 MPa) fabriquée par Toray Carbon Fibers. Comme pour les fibres de carbone T700S, ces fibres sont produites à partir d'un traitement pyrolytique d'un précurseur de fibres PAN et subissent très vraisemblablement un traitement de surface et un processus d'ensimage. Les autres caractéristiques de cette fibre ne sont pas fournies dans la fiche technique du constructeur.



Figure 2.8 - Composite M21

L'ensemble des fiches techniques de tous les matériaux décrits dans ce chapitre est présenté dans l'annexe I.

# 2.3 METHODE DE L'ESSAI DE TRACTION SUR LE MONOFILAMENTS DES FIBRES DE CARBONE

L'objectif de la thèse est d'étudier l'application du procédé de vapo-thermolyse à la valorisation des composites organiques renforcés à fibres de carbone afin d'obtenir des fibres de bonnes qualités pour être réutilisées dans la formulation de nouveaux composites. Les propriétés principales et notamment mécaniques des fibres récupérées doivent alors être les plus proches possibles des fibres neuves. Pour le vérifier, l'essai de traction sur monofilaments a été utilisé pour déterminer la résistance à la traction des fibres de carbone obtenues après traitement thermique.

#### 2.3.1 Principe de la méthode

Cette méthode suit la norme ISO 11566 : 1996 pour la détermination des propriétés en traction d'une éprouvette monofilament. Le principe est de placer cette éprouvette constituée d'un monofilament dans les pinces d'une machine d'essai de traction. Ensuite, la fibre est tirée à une vitesse constante jusqu'à sa rupture. Cela permet de connaître la courbe charge/déplacement de chaque monofilament et de quantifier la résistance à la traction du matériau.

### 2.3.2 Protocole expérimental

Comme l'emplacement d'un seul filament de fibre dans le mors de la machine de traction est très difficile à réaliser, les tests mécaniques de traction nécessitent une préparation minutieuse des éprouvettes.

La procédure consiste alors à coller les extrémités du filament de fibre de carbone sur un support en papier carton de format carré d'environ 25 mm. L'éprouvette avec le monofilament de fibre est schématisée dans la Figure 2.9.



Figure 2.9 - Schéma d'une éprouvette pour l'essai de traction

Une fois l'éprouvette préparée, elle est fixée dans les mors d'une machine de traction monocolonne INTRON 5942, utilisée pour des essais à faible charge. Avant le début de l'essai, chaque coté du cadre en papier est coupé en son milieu afin de laisser libre le monofilament pour qu'il puisse être tiré. Un capteur de force de 5N est utilisé lors des essais et la vitesse de traction constante est réglée à 0,1 mm/min. Les monofilaments des fibres de carbone sont étirés jusqu'à la rupture.



Eprouvette

Figure 2.10 – Montage pour l'essai de traction sur monofilament

Selon la norme ISO 11566 la résistance à traction est calculée en prenant au minimum 20 éprouvettes de chaque échantillon afin d'avoir une meilleure signification pour les moyennes résultantes. En effet, les écart-types mesurés lors des essais de traction sont relativement importants en raison des caractéristiques géométriques très variables des fibres (par exemple : diamètre). La sélection de fibres individuelles et la préparation des éprouvettes sont aussi des facteurs responsables des larges dispersions obtenues (BOULANGHIEN, 2014).

Les autres méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation des sortants (fibres, liquide et gaz) du procédé de vapo-thermolyse seront décrites dans le Chapitre 5 – Caractérisation des sortants et bilan de matière.

## 2.4 CONCLUSIONS

Ce chapitre a débuté par une première partie qui a exposé tous les matériaux composites utilisés au cours de cette thèse. Bien connaître la composition de ces matériaux va permettre une meilleure compréhension de leurs mécanismes de dégradation qui seront abordés dans les chapitres suivants. La résine PPS, par exemple, est très résistante chimiquement et thermiquement. Cela peut déjà indiquer qu'elle sera probablement difficile à dégrader.

Tous les composites choisis sont représentatifs des matériaux à haute performance. Ces composites à renfort de fibres de carbone deviennent de plus en plus utilisés dans différents domaines industriels, ce qui montre l'intérêt de valoriser les déchets de ces matériaux.

La deuxième partie de ce chapitre a décrit la méthode de l'essai de traction sur les monofilaments de fibres de carbone. Cet essai est utilisé afin de mesurer les résistances à la traction des fibres récupérées après le traitement des composites par vapo-thermolyse. Ainsi, la conservation des propriétés mécaniques de ces fibres peut être vérifiée par comparaison à celles des fibres neuves. Les résultats justifieront la validité du procédé de vapo-thermolyse pour son efficacité à valoriser les composites organiques à fibres de carbone par récupération et réemploi possible de ces dernières.

# 2.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BOULANGHIEN M., Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse, *thèse*, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, France, 2014.

GUERIN B., Polyamides PA, *Techniques de l'ingénieur – Plastiques et composites*, (AM 3 360), pp. 1-22, 1994.

KEPNANG N. A., Contribution à l'étude des variabilités des propriétés des stratifiés fabriqués par infusion de résine liquide, *thèse*, Université Toulouse III – Paul Sabatier, France, 2011.

PARDOS F., Polysulfure de phénylène PPS – Aspects Economiques, *Techniques de l'ingénieur – Plastiques et composites*, (AM 3 360), pp. 1-22, 1994.

PARIS C., Etude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable, *thèse*, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2011.

THOMAS C., Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone / matrice polyamide : application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type IV, *thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.

YE S. Y., Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse, *thèse*, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2012.

# Chapitre 3

# Etude de la dégradation des composites à l'échelle laboratoire

# Sommaire

3.1	INT	RODUCTION	
3.2	DEG	GRADATION CHIMIQUE	65
3.	.2.1	Principe de la technique	65
3.	.2.2	Résultats	
3.3	ANA	ALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	68
3.	.3.1	Principe de la technique	
3.	.3.2	Résultats des analyses thermogravimétriques des composites	69
3.	.3.3	Comparaison entre la vapo-thermolyse et la pyrolyse	72
3.	.3.4	Chaleur de Réaction – Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	75
3.4	ETU	JDE CINETIQUE	77
3.	.4.1	Théorie cinétique	77
	3.4.1	1.1 Méthodes isoconversionnelles	
	3.4.1	1.2 Méthode Kissinger	79
	3.4.1	1.3 Méthode Coats – Redfern	79
	3.4.1	1.4 Méthode IKP (Invariant Kinetic Parameters)	79
3.	.4.2	Méthode Kissinger	80
3.	.4.3	Application de la méthode Kissinger	80
3.	.4.4	Méthode IKP (Invariant Kinetic Parameters)	83
3.	.4.5	Application de la méthode IKP	
3.5	CON	VCLUSIONS	91
3.6	REF	ERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	94
#### **3.1 INTRODUCTION**

Ce chapitre présente l'étude réalisée à l'échelle laboratoire. En première instance, des essais de dégradation chimique de la résine ont été effectués afin de connaître la teneur en fibres de carbone dans les chutes de fabrication des composites. Dans un deuxième temps, les analyses thermogravimétriques et une étude cinétique vont permettre une compréhension initiale du comportement thermique des composites. Les paramètres cinétiques de la dégradation de la matrice polymère sont déterminés en appliquant deux méthodes cinétiques différentes. En vue de démontrer l'efficacité de la présence de la vapeur d'eau, des comparaisons entre la vapo-thermolyse et la pyrolyse classique sont aussi réalisées.

#### **3.2 DEGRADATION CHIMIQUE**

Les essais de dégradation chimique de la résine ont été réalisés afin de déterminer la teneur volumique et massique en fibres dans les composites. On rappelle que les composites thermoplastiques utilisés proviennent de chutes de fabrication. Par définition le ruban est produit avant complète stabilisation de la ligne ou en fin de production, alors que la ligne est en train de s'arrêter. Ceci renforce la nécessité, pour la précision de l'ensemble des mesures et calculs que nous serons amenés à réaliser lors de ces travaux, de déterminer la teneur en fibres et vérifier l'homogénéité (fraction volumique en fibres constante). Pour cela, les essais ont été réalisés en prenant des échantillons dans différentes parties des rubans du composite.

#### 3.2.1 Principe de la technique

Cette technique suit la norme européenne EN 2564 de novembre 1998. Le principe de la norme est la détermination de la différence de masse d'éprouvettes avant et après extraction de la résine par une attaque d'acide sulfurique.

La teneur massique en fibres est obtenue par la formule ci-dessous :

$$W_{\rm f} = 100 \times \frac{({\rm m}_3 - {\rm m}_2)}{{\rm m}_1} \tag{3.1}$$

Où :

W<sub>f</sub> est la teneur massique en fibres exprimée en pourcentage de la masse initiale ;

m<sub>1</sub> est la masse initiale de l'éprouvette, en grammes ;

m<sub>2</sub> est la masse du creuset, en grammes ;

m<sub>3</sub> est la masse totale finale du creuset et des résidus d'attaque acide, en grammes.

La teneur volumique est exprimée par la formule suivante :

$$\mathbf{V}_{\mathrm{f}} = \mathbf{W}_{\mathrm{f}} \times \frac{\mathbf{\rho}_{\mathrm{c}}}{\mathbf{\rho}_{\mathrm{f}}} \tag{3.2}$$

Où :

V<sub>f</sub> est la teneur volumique en fibres exprimée en pourcentage du volume initial ;

W<sub>f</sub> est la teneur massique en fibres exprimée en pourcentage de la masse initiale ;

 $\rho_c$  est la masse volumique de l'éprouvette, en grammes par centimètre cube, déterminé par un pycnomètre à gaz ;

 $\rho_f$  est la masse volumique des fibres, en grammes par centimètre cube, déterminée suivant la norme ISO 10119 ou indiquée dans le rapport d'essai du fournisseur.

#### 3.2.2 Résultats

Le Tableau 3.1 suivant résume les résultats en teneur de fibres trouvés pour les composites thermoplastiques avec les deux résines étudiées PA6 et PPS.

composite	perte de masse* en résine (%)	teneur massique en fibres* (%)	teneur volumique en fibres * (%)	Ecart type (%)		
PA6	42,45	57,55	47,26	1,34		
PPS	20,53	79,47	72,29	3,09		
* moyenne sur 10 échantillons						

Tableau 3.1 - Teneur en fibres des composites thermoplastiques

On observe que pour le composite PA6, on a une perte de masse, c'est-à-dire une dégradation de la matrice, d'environ 42,45 %. Par ailleurs, on vérifie une teneur volumique en fibres bien homogène (écart type 1,34 %). Le fournisseur indique une valeur moyenne de taux volumique de fibres dans les rubans thermoplastiques de 45 %. Cependant, les essais de dégradation chimique ont amené à une teneur volumique d'environ 47,26 %. Les incertitudes de mesures, les composites utilisés (chutes de fabrication), ainsi que quelques résidus qui restent sur les fibres (voir Figure 3.1) peuvent expliquer la différence observée en teneur volumique de fibres par rapport aux données du fournisseur. Les images MEB (Microscopie Electronique à Balayage), avant et après dégradation chimique, sont présentées dans les Figure 3.1 et Figure 3.2.



Figure 3.1 – Image MEB du composite PA6 : (a) avant et (b) après dégradation chimique

En revanche, on constate que la résine PPS est plus résistante à l'attaque chimique comme le prouve la Figure 3.2 qui indique qu'il reste encore beaucoup de résine. Les échantillons du composite PPS ont présenté une hétérogénéité en teneur volumique (écart type 3,09 %). Ceci peut s'expliquer par des fibres qui se détachent facilement du composite lors du découpage, entrainant des erreurs de mesure de masse pendant les essais. La perte de masse de la résine et la teneur volumique en fibres moyenne trouvées sont respectivement 20,53% et 72,29%. Ces valeurs sont assez différentes des données du fournisseur, ce qui permet de conclure que la résine PPS est difficile à éliminer par la technique de dégradation chimique proposé par la norme utilisée.



Figure 3.2 – Image MEB du composite PPS : (a) avant et (b) après dégradation chimique

Il faut noter que les fibres de carbone obtenues de cette manière ne sont plus cohésives et en conséquence, ne s'attachent plus entre elles et apparaissent duveteuses. Ceci s'explique par l'élimination de la matière d'ensimage, de nature chimiquement proche de celle de la matrice (YE, 2012).

# **3.3 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)**

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées, avec pour objectif d'observer le comportement thermogravimétrique et calorimétrique des composites.

#### 3.3.1 Principe de la technique

Les analyses thermogravimétriques mesurent la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température dans une atmosphère contrôlée. Cette masse est déduite de l'indication de poids de l'échantillon fournie par l'organe de mesure (DAUDON, 2001). La thermogravimétrie est souvent couplée à d'autres analyses thermiques avec l'objectif de recueillir un grand nombre de renseignements à partir d'un même échantillon. Parmi les techniques associées à l'analyse thermogravimétrique, deux ont été employées dans cette étude : l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et la calorimétrie différentielle à balayage (de façon courante DSC *Differential Scanning Calorimetry*).

D'une part, l'ATD consiste à comparer la température d'un creuset qui contient l'échantillon à un second creuset de référence inerte thermiquement (GRENET et al., 2010). Les différences de température, enregistrées par un thermocouple, permettent de déduire qualitativement la nature de la réaction (endothermique ou exothermique). D'autre part, la DSC est beaucoup plus précise car l'appareil possède de nombreux thermocouples placés autour des creusets référence et échantillon. Les flux de chaleur émis ou reçus sont directement mesurés et comparés. Il est donc possible d'obtenir quantitativement l'énergie dégagée ou absorbée lors des différentes réactions.

L'étude de dégradation thermique des matériaux composites a été réalisée avec l'appareil TG-ATD 92 et TG-DSC 111 de SETARAM. Deux types différents de thermolyses (la pyrolyse et la vapo-thermolyse) peuvent être réalisés dans ces équipements. Pour les analyses en vapo-thermolyse un générateur d'humidité contrôlée (SETARAM WETSYS) est lié a l'une des entrées du four pour fournir de l'azote humide. L'ensemble du réseau de tuyaux véhiculant le gaz humide est maintenu à une température supérieure à celle du générateur de vapeur d'eau, évitant ainsi toute condensation, préservant le gaz de balayage de toute variation de teneur en vapeur d'eau.

L'échantillon, d'environ 20 mg, est placé dans un creuset en platine situé dans l'enceinte de l'analyseur. L'appareil est chauffé, à une vitesse de montée en température constante (analyse thermique dynamique), de la température ambiante jusqu'à une température visée.

Cette température est maintenue afin d'obtenir un palier isotherme et, en fin, l'appareil est refroidi également à vitesse constante. Le Tableau 3.2 ci-dessous montre le cycle et les procédures des analyses ATG réalisées.

Cycle et procédure						
<ul> <li>Tare + isotherme de 20 min à 30°C</li> <li>Tare + rampe de 30°C à T (1000 ou 700 °C) à 5°C/min</li> <li>Isotherme de 60 min à 700°C</li> <li>Refroidissement jusqu'à 30°C</li> </ul>	T (°C) T	Isotherme de 60 min Rampe à 5°C/min				
Ambiance : Pyrolyse : azote (2 L/h) Vapo-thermolyse : azote + eau (3 L/h) Introduction d'azote humide	70 30	Isotherme de 20 min Temps				

Tableau 3.2 – Cycle et procédure des analyses ATG

Dans les essais en vapo-thermolyse, le générateur d'humidité fournit un débit de mélange humide (azote + eau) de 3 L/h avec un taux d'humidité relative HR de 50%, ce qui représente un débit massique de vapeur d'eau de 45 mg/h. Le calcul de ce débit massique, liée avec l'humidité relative du mélange, est présenté dans l'annexe II. On observe que la quantité d'eau utilisée est deux fois plus importante que la masse d'échantillon ( $\approx$  20 mg). L'azote humide est introduit dans l'analyseur ATG dès que la température atteint 70°C.

#### 3.3.2 Résultats des analyses thermogravimétriques des composites

Sheng Yin Ye et al. (2012) ont étudié la dégradation thermique de trois composites avec trois matrices différentes : RTM6, SR1710 et M21. Les deux premières sont des matrices thermodurcissables époxydes et la dernière un mélange d'une résine thermodurcissable et thermoplastique.

Tout en continuant à élargir la gamme des composites étudiée, cette thèse se focalise sur les composites thermoplastiques avec les matrices PA6 et PPS. Les Figure 3.3 et Figure 3.4 montrent les courbes thermogravimétriques (TG) de chaque composite en vapo-thermolyse à une vitesse de chauffe de 5°C/min.



Figure 3.3 - Thermogravimétrie dynamique des composites thermodurcissables (YE, 2012)



Figure 3.4 - Thermogravimétrie dynamique des composites thermoplastiques

On constate que les courbes de pertes de masse des composites analysés ont des comportements thermiques similaires. Cependant, les températures de dégradation varient en fonction de la matrice de résine utilisée.

Au début de la courbe, on observe une première perte de masse qui correspond à une élimination de matières organiques volatiles (MOV) contenues dans le composite. On constate que cette perte de masse apparaît plus importante pour le composite PA6. Les groupes d'amides CONH présents dans la structure des polyamides permettent une forte absorption de l'humidité. On peut en déduire que, pour ce composite, cette étape présente aussi une élimination d'eau. Dans la littérature, selon Thomas (2011) les polyamides 6 ont une reprise hydrique de 9,5 % à 23°C et 50 % d'humidité relative. Il faut donc s'assurer que le polymère soit bien sec avant la mise en forme du composite. Dans notre composite, cette première perte de masse ne dépasse pas 1,8 %.

La perte de masse principale correspond à la dégradation de la résine et se situe dans l'intervalle de température appelé intervalle de réaction. La matrice époxyde du composite SR1710, polymérisée à basse température (60 °C), se dégrade facilement à partir de 270 °C. La matrice RTM6, réticulée à une plus haute température (180° C), ainsi que celle du composite M21 se dégradent plus tard aux environs de 310 °C. En effet, la structure de la résine époxyde dans le système RTM6 est très proche de celle du M21. De plus, les agents thermoplastiques de haute fusion et le durcisseur sulfoné, le tout incorporé à la matrice du composite M21 font que la dégradation du polymère se termine à une température un peu plus haute (550 °C) (YE, 2012). Le composite avec la résine thermoplastique PA 6, polymérisé à environ 150 °C, commence à se dégrader à 300°C et se finit vers 500°C. En revanche, le composite PPS se dégrade dans un intervalle de températures plus élevées (400 à 700 °C), car sa matrice thermoplastique, haute performance, est thermiquement et chimiquement résistante.

On observe qu'après une température d'environ 800°C, une dégradation beaucoup plus lente se produit. Cette étape peut être considérée comme : la phase de décomposition des résidus carboniques (char), formé lors de la dégradation de la résine ; le début de la dégradation de la fibre de carbone.

Comme indiqué précédemment, dans l'étude bibliographique, la formation de la couche polymérique (char) est liée à la quantité d'atomes d'hydrogène disponibles pour la stabilisation des radicaux formés lors des réactions de dégradation thermique (voir Chapitre 1 section 1.4.3.1). La capacité de formation du char est observée pour les ratios H/C au dessous

ou proche de l'unité. Les ratios H/C des résines thermodurcissables époxydes (RTM6 et SR1710) sont proches de l'unité et celle du PPS,  $(C_6H_4S)_n$ , est d'environ 0,7, ce qui corrobore la présence de char. En revanche, le rapport molaire H/C pour le PA6  $(C_6H_{11}NO)_n$  est évalué à 1,8, ce qui traduit une formation de char très faible ou non observable. La perte de masse constatée après 800°C pourrait être alors considérée comme l'élimination de ces résidus carboniques. Elle est bien notable pour les thermodurcissables et pour le PPS, presque imperceptible pour le PA6 (voir Figure 3.3 et Figure 3.4).

Cette dernière perte de masse correspond aussi au début de la dégradation des fibres de carbone. L'analyse thermogravimétrique réalisée sur les fibres de carbone T700SC, chauffées jusqu'à 1000°C sous azote, a montré une perte de masse totale d'environ 4,5 % (voir Annexe III). Deux étapes distinctes sont bien identifiées. La première, correspondant à 0,64 % en masse, a lieu jusqu'à 550°C. Cette valeur est proche de 0,5 % qui est le pourcentage d'agent de collage (ensimage) contenu dans les fibres, mentionnée dans la fiche technique. Au-delà de 550 °C, la seconde perte de masse devient plus importante et caractérise le début de la dégradation des fibres de carbone. Cela a été également observé lors des essais à l'échelle pilote, pour des températures autours de 600°C où les fibres ont été attaquées superficiellement et les résistances à la traction ont été diminuées (voir Chapitre échelle pilote). De plus, la courbe illustrée en annexe III présente une allure similaire à celle trouvée par Margueritat-Regenet (2002), sur le même type de fibres de carbone (T700S) pour des analyses thermogravimétriques sous air. Cependant l'atmosphère oxydante a produit une perte de masse plus élevée (d'environ 10% à 900°C).

#### 3.3.3 Comparaison entre la vapo-thermolyse et la pyrolyse

L'étude a été réalisée sur les composites PA6 et PPS à une vitesse de chauffe constante (5°C/min) jusqu'à une température de 700°C. Les courbes TG en vapo-thermolyse et en pyrolyse sont présentées dans les figures ci-dessous (Figure 3.5 et Figure 3.7).

Les courbes de perte de masse, pour le composite PA6, ont un comportement thermique identique avec des intervalles de températures de dégradation assez proches dans les deux procédés. Tout au début de la courbe, on observe une légère perte de masse due à des matières organiques volatiles (1,14 %). La dégradation de la résine PA6 se produit entre 300 et 500°C. Cependant, les thermogrammes montrent une différence significative sur la perte de masse entre la vapo-thermolyse et la pyrolyse.



Figure 3.5 – Analyse thermogravimétrique du composite PA6 en vapo-thermolyse et en pyrolyse

Des analyses MEB ont été réalisées pour vérifier l'état de surface des fibres obtenues après les analyses thermogravimétriques. On constate dans la Figure 3.6 que les fibres issues de la vapo-thermolyse ont une surface nettement plus propre que celles obtenues après la pyrolyse, ce qui confirme la différence observée dans les courbes thermogravimétriques.



Figure 3.6 – Image MEB des fibres obtenues du composite PA6 après les analyse thermogravimétriques : (a) vapo-thermolyse et (b) pyrolyse

En ce qui concerne le composite PPS, comme vu précédemment, sa résine est thermiquement résistante et se dégrade à des températures bien supérieures (400-700°C). Le procédé de vapo-thermolyse dégrade un peu plus la résine mais, dans ce cas, la différence par rapport à la pyrolyse n'est plus aussi véritablement significative qu'elle l'était pour le PA6.

Ce résultat va bien dans le sens des stabilités respectives des liaisons constitutives des fonctions organiques constituant le PA6 et le PPS, comme expliqué précédemment. Cela renforce l'idée que suivant la composition des composites, il faut choisir des conditions de procédés plus ou moins agressives.



Figure 3.7 - Analyse thermogravimétrique du composite PPS en vapo-thermolyse et en pyrolyse

On observe, dans la Figure 3.8 qu'il reste encore beaucoup de résine, la dégradation est loin d'être complète. Un changement des conditions opératoires, comme l'augmentation du débit de la vapeur d'eau et la température, peut augmenter le taux de dégradation.



Figure 3.8 - Image MEB des fibres obtenues du composite PPS après les analyse thermogravimétriques : (a) vapo-thermolyse et (b) pyrolyse

Les thermogrammes pour les deux composites montrent qu'en vapo-thermolyse la perte de masse apparaît de plus en plus notable vers la fin de la dégradation. La vapeur surchauffée, utilisée comme un oxydant, permet une augmentation de la décomposition de la résine. Cependant, une quantité excessive d'oxygène peut réduire les propriétés mécaniques des fibres de carbone récupérées (PICKERING, 2009). L'efficacité de la vapeur apparaît aussi dans le contrôle thermique du processus, où le débit d'alimentation associée à son utilisation comme vapeur surchauffée réduit de façon dynamique et efficace la température dans le four (KALITKO, 2008).

#### 3.3.4 Chaleur de Réaction – Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Des analyses calorimétriques différentielles ont été réalisées pour déterminer la nature de la réaction thermochimique durant la dégradation des composites. La mesure consiste à déterminer la variation de flux thermique émis (exothermique) ou reçu (endothermique) par un échantillon lorsqu'il est soumis à des changements de température. Les courbes de flux de chaleur enregistrées en vapo-thermolyse, avec ici une vitesse de chauffe de 10°C/min, sont présentées dans la Figure 3.9 ci-dessous.





Trois pics endothermiques ont été identifiés durant la dégradation de la matrice thermoplastique du composite PA 6. Le premier pic est lié à l'élimination (évaporation) des matières organiques volatiles et l'eau absorbée présentent dans le composite. Le deuxième correspond à la fusion des polyamides, qui se situe vers 215°C (BIRON, 1998). Enfin, un flux de chaleur plus important a été observé dans le dernier pic. Ceci a lieu à partir de 300°C, avec un maximum à 450°C, et correspond bien à la dégradation de la résine PA6.

Concernant les flux de chaleur du composite PPS, le premier pic exothermique observé représente la cristallisation du polyphénylène sulfide, dont la température est autour de 122°C (LAMETHE, 2005). Quand les polymères se transforment en leurs arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur. Il est également possible de mesurer l'aire du pic, qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation. Cette hausse nous indique que le polymère peut cristalliser. Lorsque le polymère est 100 % amorphe, il n'y a pas de pic sur la courbe car de tels matériaux ne cristallisent pas. On rappelle que le PPS est un polymère semi-cristallin, ce qui justifie l'apparition de ce pic exothermique. Le deuxième pic, cette fois endothermique, correspond à la fusion du PPS. Cette fusion a lieu à une température autour de 280°C (BIRON, 1998). Finalement, la dégradation de la matrice PPS (troisième pic) est exothermique, au contraire de celle observé pour le PA6.

Le composite thermoplastique PPS et les thermodurcissables (RTM6, SR1710 et M21), étudiés par Sheng Yin YE (2012), ont tous présenté une réaction exothermique de dégradation de la matrice polymérique. En revanche pour le composite PA 6, on observe une réaction de dégradation endothermique. Cette remarque est importante car elle signifie qu'il n'y a pas dégagement, mais absorption de chaleur, ce qui peut induire des conséquences significatives sur le bilan thermique et la rentabilité du procédé industriel de vapo-thermolyse.

### **3.4 ETUDE CINETIQUE**

Les essais d'analyse thermogravimétrique ont permis l'obtention des courbes TG et de calculer celles de DTG (dérivée). Ces données sont essentielles pour réaliser l'étude cinétique afin de déterminer les constantes cinétiques de la réaction de dégradation de la matrice, notamment l'énergie d'activation. Dans la littérature, il existe différentes approches qui permettent d'estimer l'énergie d'activation. Deux méthodes non-isothermes, une différentielle et l'autre intégrale, ont été utilisées : la méthode Kissinger et la méthode IKP (Invariant Kinetic Parameters). Ces méthodes sont basées sur la théorie de la cinétique d'Arrhenius.

Des analyses thermo-gravimétriques ont été réalisées en vapo-thermolyse et en pyrolyse avec l'objectif de comparer ces deux procédés. Les composites PA6 et PPS sont chauffés jusqu'à une température de 700°C à différentes vitesses de chauffe (1, 5, 10, 20°C/min).

Dans notre étude la réaction est simplifiée à une réaction hétérogène solide-gaz, avec une seule étape et en présence de la vapeur d'eau dans la vapo-thermolyse.

$A_{(composite)} + H_2 O \xrightarrow{\Delta} B_{(fibres)} + C_{(gas)}$	Vapo – thermolyse
$A_{(composite)} \xrightarrow{\Delta} B_{(fibres)} + C_{(gas)}$	Pyrolyse

#### 3.4.1 Théorie cinétique

En supposant que la vitesse de dégradation est une fonction de forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{3.3}$$

où  $\alpha$  est le taux de conversion et k est la constante de vitesse en fonction de la température qui suit la loi d'Arrhenius

$$k = Aexp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3.4}$$

A : Facteur pré-exponentiel (dimension identique à k)

- E : Energie d'activation (kJ.mol<sup>-1</sup>)
- T: Température (K)
- R : Constante des gaz parfaits  $(8,314 \text{ J.mol}^{-1}, \text{ K}^{-1})$

En replaçant k dans l'équation (3.3), on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
(3.5)

Le taux de conversion, dépendant du temps de chauffage, est fonction de la vitesse de chauffe  $\beta = dT/dt$ , qui elle même dépend de la température de l'échantillon (MERAD, 2010). L'équation (3.5) devient :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
(3.6)

L'intégrale de l'équation (3.6) s'écrit :

$$\mathbf{g}_{j}(\alpha) = \int_{0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f_{j}(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{0}^{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$$
(3.7)

Il existe de nombreuses méthodes, différentielles et intégrales, pour résoudre ces équations.

#### 3.4.1.1 Méthodes isoconversionnelles

Les modèles d'isoconversion sont des techniques de lissage permettant d'obtenir l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion de la réaction, sans présupposer d'un modèle pour le mécanisme réactionnel (GUILLAUME, 2013).

- Méthode de Friedman (1964) est une méthode linéaire différentielle basée sur l'équation (3.8):

$$ln\left[\beta\frac{d\alpha}{dt}\right] = lnA + lnf(\alpha) - \frac{E}{RT}$$
(3.8)

- Méthode Flynn-Wall-Ozawa (1966) est une méthode intégrale régie par l'équation linéaire (3.9) suivante :

$$\log \beta = \log \frac{AR}{Rg(\alpha)} - 2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT}$$
(3.9)

- Méthode Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) est aussi une méthode intégrale d'isoconversion, décrite par l'équation (3.10) (KISSINGER 1957, AKAHIRA et SUNOSE, 1971) :

$$ln\frac{\beta}{T^2} = ln\frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT}$$
(3.10)

Le tracé  $\ln(\beta d\alpha/dT)$  vs 1/T,  $\log \beta$  vs 1/T et  $\ln (\beta/T^2)$  vs 1/T, obtenu lors des essais d'analyses thermogravimétriques à plusieurs vitesses de chauffe, doit former des droites dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation (E).

#### 3.4.1.2 Méthode Kissinger

La méthode Kissinger est aussi une approche qui ne prend pas en compte une fonction particulière pour le modèle cinétique de la réaction. Cependant, elle n'est pas considérée comme une méthode isoconversionnelle car l'énergie d'activation reste constante avec l'avancement de la conversion (HEYDARI et al, 2015). Selon Kissinger (1957), la vitesse maximale de réaction se manifeste avec une augmentation de la température. Cette méthode différentielle est alors établie sur la température maximale ( $T_{max}$ ), obtenue en utilisant les courbes DTG (dérivée d'une courbe thermogravimétrique). Elle est régie par l'équation (3.11) suivante :

$$ln\frac{\beta}{T_{max}^2} = -\frac{E}{RT_{max}} + ln\left[-f(\alpha_{max})\frac{AR}{E}\right]$$
(3.11)

#### 3.4.1.3 Méthode Coats – Redfern

La méthode intégrale de Coats – Redfern (1964) est basée sur l'équation (3.12) :

$$ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT}$$
(3.12)

Pour un modèle cinétique donné et une vitesse de chauffe, la courbe linéaire de  $ln(g(\alpha)/T^2)$  en fonction de 1/T permet d'obtenir une énergie d'activation moyenne et le facteur pré-exponentiel apparents. Ensuite, le modèle de réaction le plus approprié peut être choisi en comparant l'énergie d'activation apparente obtenue avec celle trouvée par une méthode isoconversionnelle (JANKOVIC, 2011).

#### 3.4.1.4 Méthode IKP (Invariant Kinetic Parameters)

La méthode IKP modélise l'évolution du coefficient d'avancement,  $\alpha$ , avec la température par les 18 fonctions cinétiques proposées, ce qui permet d'obtenir les couples (E, A) pour chaque fonction et chaque vitesse de chauffe. Ces 18 couples (E, A) vont permettre de calculer les paramètres cinétiques invariants. Finalement, à l'aide de cette méthode, on peut déterminer la fonction cinétique de dégradation la plus probable parmi les 18 utilisées (BUCH, 2000).

L'étude cinétique a été réalisée en utilisant deux méthodes différentes : la méthode différentielle Kissinger et la méthode intégrale IKP. Ces deux méthodes seront décrites plus en détails et appliquées à nos données dans les sections suivantes.

#### 3.4.2 Méthode Kissinger

Les paramètres cinétiques ont été, tout d'abord, déterminés par la méthode de Kissinger (KISSINGER, 1957). L'avantage évident de cette méthode est sa robustesse et simplicité, étant donné qu'elle ne nécessite aucune hypothèse sur la fonction cinétique. D'ailleurs, cette méthode est recommandée par "The American Society for Testing and Materials" (ASTM).

La méthode différentielle Kissinger est basée sur l'hypothèse que la vitesse de réaction passe par le maximum lorsque l'ensemble du réactif est consommé pendant la montée en température. A ce moment on a  $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$ . L'énergie d'activation peut être déterminée par l'équation (3.13) suivante, c'est-à-dire, la dérivée de l'équation (3.6) ci-dessus :

$$ln\frac{\beta}{T_{max}^2} = -\frac{E}{RT_{max}} + ln\left[-f(\alpha_{max})\frac{AR}{E}\right]$$
(3.13)

avec  $T_{max}$  la température qui correspond au moment où la vitesse maximale de réaction est atteint et  $\alpha_{max}$  le taux de conversion à cette température. L'énergie d'activation est alors calculée à partir de la pente de la relation linéaire liant  $\ln \frac{\beta}{T_{max}^2}$  à  $\frac{1}{T_{max}}$ .

#### 3.4.3 Application de la méthode Kissinger

La température  $T_{max}$  a été déterminée pour chaque vitesse de chauffe (1, 5, 10, 20°C/min) dans les essais en pyrolyse et en vapo-thermolyse. La Figure 3.10 ci-dessous montre un exemple de détermination de  $T_{max}$ .



Figure 3.10 - DTG de la vapo-thermolyse du composite PA6 à 10°C/min

Les énergies d'activation, établies pour la vapo-thermolyse et la pyrolyse des composites PA6 et PPS respectivement, sont déduites par le calcul à partir de la pente des droites (-E/R), obtenues par l'évolution  $\ln \frac{\beta}{T_{max}^2}$  en fonction de  $\frac{1}{T_{max}}$ , représentées par la Figure 3.11 et la Figure 3.12.



Figure 3.11 - Méthode Kissinger pour le calcul de l'énergie d'activation de la dégradation du composite PA6 en vapo-thermolyse et en pyrolyse



Figure 3.12 - Méthode Kissinger pour le calcul de l'énergie d'activation de la dégradation du composite PPS en vapo-thermolyse et en pyrolyse

Les énergies d'activation pour la dégradation du PA6 sont respectivement 179 kJ/mol en vapo-thermolyse et 239 kJ/mol en pyrolyse. Bien que la vapeur d'eau peut agir comme oxydant, une hypothèse possible est une action catalytique qui se traduit par une énergie d'activation en vapo-thermolyse significativement inférieure à celle de la pyrolyse. Cette hypothèse sera d'autant plus vérifiée lors de la présentation de la méthode IKP.

Juan Li et al. (2006) ont réalisé des études cinétiques sur les réactions de dégradation de composites de nanotubes de carbone et polyamide 6. La valeur d'énergie d'activation estimée pour une dégradation sous air a été de 169 kJ/mol, ce qui est cohérent avec nos résultats.

L'estimation de l'énergie d'activation pour la dégradation du PPS a montré que les valeurs trouvées, en vapo-thermolyse (255,06 kJ/mol) et en pyrolyse (274,91 kJ/mol), présentent une différence plus faible (voir Figure 3.12). Ceci peut être expliqué car la matrice du composite PPS est thermiquement résistante et sa dégradation à l'échelle laboratoire est presque la même quelque soit le procédé utilisé. Néanmoins, l'énergie d'activation reste toujours plus faible en vapo-thermolyse qu'en pyrolyse. Par ailleurs, Lijun Li et al. (2010), Chang et al. (2013) ont étudié la dégradation thermique des fibres de PPS sous azote et ont trouvé des valeurs d'énergie d'activation similaires (respectivement 228,3 kJ/mol et 271,0 kJ/mol).

Les différents niveaux d'énergie obtenus sont bien en accord avec les différences de stabilités des polymères constitutifs des résines.

#### 3.4.4 Méthode IKP (Invariant Kinetic Parameters)

La méthode des paramètres cinétiques invariants (Invariant Kinetic Parameters), proposée par Lesnikovich and Levchick (LESNIKOVICH, LEVCHIK, 1983), est une méthode intégrale qui n'utilise pas qu'une seule fonction cinétique mais 18 fonctions différentes d'avancement de la dégradation (BOURBIGOT et al., 1993 et ROSE et al., 1994). Cette méthode vise à déterminer les paramètres cinétiques invariants, donc indépendants du modèle de la réaction et des conditions expérimentales. En utilisant cette approche, on peut également déterminer la fonction cinétique de dégradation, la plus probable, pour décrire la réaction.

La décomposition thermique d'un solide dans un procédé hétérogène accompagnée par la libération des gaz peut généralement être caractérisée par plusieurs mécanismes (nucléation, diffusion, etc.) et par conséquent par plusieurs formes de la fonction  $f(\alpha)$ .

Modèles cinétiques	$\mathbf{f}_{\mathbf{j}}\left( lpha ight)$	$g_j(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{f}_j(\alpha)}$		
Processus de nucléation et croissance des nucléus	$(1/n)(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1-n}$	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	S1 : $n = 1/4$ S2 : $n = 1/3$ S3 : $n = 1/2$ S4 : $n = 2/3$ S5 : $n = 1$	
Réaction d'interface	$(1 - \alpha)^{1-n}$	A 2[1 - $(1 - \alpha)^{1/2}$ ] 3[1 - $(1 - \alpha)^{1/3}$ ]	S6 : symétrie plane n=1 S7 : symétrie cylindrique n=1/2 S8 : symétrie sphérique n=1/3	
Diffusion	$\frac{1/2 \alpha^{-1}}{[-\ln(1-\alpha)]^{-1}}$ $[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$ $3/2(1-\alpha)^{1/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$\alpha^{2}$ (1 - \alpha) ln(1 - \alpha) + \alpha 3/2[1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}] [(1 - \alpha)^{1/3} - 1]^{2}	S9 : symétrie plane S10 : symétrie cylindrique S11 : symétrie sphérique S18 : type Jander	
Fonction potentielle	$1/n \alpha^{1-n}$	α <sup>n</sup> (0 <n>2)</n>	S12: $n = 1/4$ S13: $n = 1/3$ S14: $n = 1/2$ S17: $n = 3/2$	
Réaction d'ordre	$1/n(1 - \alpha)^{1-n}$	$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1/2}}{1 - (1 - \alpha)^{1/3}}$	S15 : ordre 2 $n = 1/2$ S16 : ordre 3 $n = 1/3$	

Tableau 3.3 – Fonctions cinétiques proposés par la méthode IKP

La méthode IKP est basée sur l'observation que la même courbe  $\alpha = \alpha(T)$  thermoanalytique expérimentale peut être décrite avec une bonne exactitude par plusieurs fonctions de conversion. Les valeurs des paramètres cinétiques obtenus pour les diverses fonctions  $f(\alpha)$ sont corrélés par un effet de compensation apparente (BUDRUGEAC et al., 2004).

$$\log A = \alpha^* + \beta^* E \tag{3.14}$$

où  $\alpha^*$  et  $\beta^*$  sont constants. Dans cette méthode on utilise les courbes de TG expérimentales enregistrées à différentes vitesses de chauffes  $\beta v$  (v = 1, 2, 3 et 4) et les 18 fonctions cinétiques proposées dans le Tableau 3.3,  $f_i(\alpha)$  avec j = 1, 2, 3, 4, 5...,18.

La méthode IKP est sensible aux méthodes d'intégration utilisées pour calculer les probabilités associées à chaque fonction cinétique (ROSE et al., 1994). Cependant, la méthode d'intégration de Coats and Redfern (1964) s'est avérée fournir la meilleure discrimination du processus de dégradation.

L'intégration de l'équation (3.6) par la méthode de Coats and Redfern (1964) donne la relation suivante :

$$\log\left(\frac{g_j(\alpha_{i\nu})}{T_{i\nu}^2}\right) = \log\left(\frac{A_{j\nu}R}{\beta_{\nu}E_{j\nu}}\right) - \frac{E_{j\nu}}{2.3RT_{i\nu}} \quad \text{avec} \quad g_j(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f_j(\alpha)}$$
(3.15)

où l'indice i correspond au i<sup>ème</sup> point de la courbe  $\alpha = f(T)$  discrétisée. En traçant  $\log(g_j(\alpha_{iv})/T^2_{iv})$  en fonction de  $1/T_{iv}$  pour chaque fonction cinétique  $g_j(\alpha)$  et chaque vitesse de chauffe  $\beta_v$ , 18 couples (A<sub>jv</sub>, E<sub>jv</sub>) sont obtenus.

A une vitesse de chauffe donnée, on trace log  $(A_{jv})$  en fonction de  $E_{jv}$ . Si l'effet de compensation est observé, une relation linéaire, définie par l'équation suivante est établie :

$$\log A_{jv} = \alpha_v^* + \beta_v^* E_{jv} \tag{3.16}$$

où  $\alpha_v^* = \log(k_v)$  et  $\beta_v^* = 1/(2,3RT_v)$  avec  $k_v$  la constante de vitesse invariant du système à une température  $T_v$ .

Par la méthode IKP, il s'agit essentiellement d'obtenir un groupe de lignes (déterminées précédemment par l'effet de compensation) en variant les conditions expérimentales pour trouver les coordonnées de son centre ( $A_{inv}$ ,  $E_{inv}$ ) (ROSE et al., 1994). Ces lignes droites log  $A_v$  vs  $E_v$ , pour différentes vitesses de chauffe, doivent se croiser en un point qui correspond aux vraies valeurs de A et E. Lesnikovich et Levchik les appelaient les paramètres d'activation invariants, car ils sont indépendants de la conversion, du modèle et de la vitesse de chauffe.

Pour p vitesses de chauffe, on obtient alors p couples de  $(\alpha_v^*, \beta_v^*)$ . Les paramètres d'activation invariants A<sub>inv</sub> et E<sub>inv</sub> peuvent être déterminés par la ligne droite, en tançant  $\alpha_v^*$  en fonction de  $\beta_v^*$ :

$$\alpha_{v}^{*} = \log A_{inv} - \beta_{v}^{*} E_{inv}$$
(3.17)

#### 3.4.5 Application de la méthode IKP

Comme décrit précédemment les 18 couples  $(A_{jv}, E_{jv})$  ont été déterminées pour les 4 vitesses de chauffe dans les deux cas étudiés (vapo-thermolyse et pyrolyse). L'effet de compensation est observé en traçant log  $A_{jv}$ , en fonction de  $E_{jv}$  dans les figures ci-dessous.



Figure 3.13 - Effet de compensation observée pour le composite PA6, en vapothermolyse et en pyrolyse, pour les différentes vitesses de chauffe



Figure 3.14 - Effet de compensation observée pour le composite PPS, en vapothermolyse et en pyrolyse, pour les différentes vitesses de chauffe

Les valeurs de E et A sont liées par des lignes droites quelle que soit la vitesse de chauffe et l'environnement gazeux utilisées. Les paramètres de compensation ( $\alpha_v^*$ ,  $\beta_v^*$ ) sont ensuite déterminés par les ordonnées à l'origine et les pentes de ces lignes (BUCH, 2000). Pour les 4 vitesses de chauffe, 4 couples  $(\alpha_v^*, \beta_v^*)$  sont obtenus. La régression linéaire de  $\alpha_v^*$  en fonction de  $\beta_v^*$  permet d'obtenir l'énergie d'activation invariant et le facteur préexponentiel invariant (équation (3.17)). Le Tableau 3.4 et les graphiques ci-dessous présentent les valeurs des paramètres cinétiques (E<sub>inv</sub> et A<sub>inv</sub>) ainsi que les résultats de la régression linéaire (valeurs de R<sup>2</sup>).

		E <sub>inv</sub> (kJ/mol)	log A <sub>inv</sub> (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Composite PA6	Vapo-thermolyse	179,16	10,02	0,99116
	Pyrolyse	185,94	10,48	0,99108
<b>Composite PPS</b>	Vapo-thermolyse	239,12	12,16	0,99653
	Pyrolyse	276,69	14,64	0,99222

Tableau 3.4 – Energie d'activation et facteur pré-exponentiel



Figure 3.15 - Méthode IKP :  $\alpha_v^* = f(\beta_v^*)$  pour la dégradation de la résine PA6 et PPS en vapo-thermolyse et en pyrolyse

Les énergies d'activation obtenues par cette méthode sont assez cohérentes avec celles obtenues par la méthode Kissinger sauf pour le cas de la pyrolyse du composite PA6. Le Tableau 3.4 et la Figure 3.15 permettent d'observer que la différence entre les énergies en vapo-thermolyse et en pyrolyse, pour le composite PA6, est moins significative que celle trouvée avec la méthode Kissinger (voir Figure 3.11). On peut constater toutefois que, comme dans la méthode Kissinger, les énergies d'activation déterminées par la méthode IKP sont aussi plus faibles en vapo-thermolyse qu'en pyrolyse. De nouveau, la différence de comportement entre les deux polymères est également maintenue.

En utilisant les valeurs de A<sub>inv</sub> et E<sub>inv</sub> obtenues, la méthode IKP permet également de déterminer la/les fonction(s) cinétique(s) qui décri(ven)t le mieux le processus de dégradation. Sachant n le nombre total des valeurs expérimentales de  $(d\alpha/dT)_{iv}$ , la somme des carrés résiduelles pour chaque fonction  $f_i(\alpha)$  et pour chaque vitesse de chauffe  $\beta_v$  est calculée par :

$$(n-1)S_{jv}^{2} = \sum_{i=1}^{i=n} \left| \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{iv} - \frac{A_{inv}}{B_{v}} \exp\left( \frac{-E_{inv}}{RT_{iv}} \right) f_{j}(\alpha) \right|^{2}$$
(3.18)

La fonction cinétique la plus probable est définie par le minimum des valeurs moyennes S<sub>iv</sub>, calculer par la relation (ROSE et al, 1994) :

$$\overline{S}_{j} = \frac{1}{p} \sum_{\nu=1}^{\nu=p} S_{j\nu} \qquad \text{avec p le nombre de vitesses de chauffe utilisées}$$
(3.19)

Les valeurs moyennes de  $S_j$  calculées pour chaque fonction cinétique j en vapothermolyse et en pyrolyse sont regroupées dans l'annexe IV. Le Tableau 3.5 montre les fonctions cinétiques de dégradation les plus probables identifiées pour chaque composite. Dans les deux cas étudiés (vapo-thermolyse ou pyrolyse), les fonctions trouvées sont toujours les mêmes. Dit autrement, l'environnement gazeux a peu d'influence sur le mécanisme de dégradation, ce qui conforte l'idée que l'action principale de l'eau est d'agir comme catalyseur, plutôt que comme réactif.

Tableau 3.5 – Les fonctions cinétiques les plus probables

	Modèles cinétiques plus probables et mécanismes
Composite PA 6	S16 : $f(\alpha) = 1/n(1 - \alpha)^{1-n}$ réaction d'ordre 3, n=1/3
Composite PPS	S4 ou S5 : $f(\alpha) = (1/n)(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1-n}$ Nucléation et croissance des nucléus ou S8 : $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{1-n}$ Réaction d'interface en 3D, $n = 1/3$

La dégradation thermique du composite PA6 suit plutôt une réaction d'ordre 3 (S16 valeur minimale). Dans les modèles de réaction d'ordre, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration, la quantité ou la fraction restante de réactif, élevée à une puissance donnée. Ces modèles sont simples et assez proches de ceux utilisés dans les cinétiques homogènes. Dans ce cas précis, on peut considérer que la concentration de l'eau est suffisamment supérieure à celle du polymère (2 fois) pour estimer être dans les conditions de dégénérescence d'ordre, justifiant bien l'absence d'influence de l'eau comme réactif.

Afin de vérifier l'exactitude du modèle cinétique trouvé par la méthode IKP, la dérivée  $d\alpha/dT$  a été calculée par l'équation (3.6) et comparée avec les données expérimentales (Figure 3.16). Le calcul de  $d\alpha/dT$  a été réalisé en utilisant les paramètres cinétiques (E=179,16 kJ/mol et A = 1,05 x 10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup>) et la fonction  $f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}$ . Les résultats montrent une bonne concordance entre les données calculées et celles expérimentales concernant l'allure globale des courbes obtenues avec un léger écart observé entre les valeurs sur l'axe des ordonnées et des abscisses. En définitive, le modèle peut clairement simuler les courbes expérimentales différentielles de dégradation, car celles-ci présentent un comportement identique. D'ailleurs, Khawam et Flanagan (2006) ont trouvé, pour un modèle de réaction d'ordre, une allure similaire pour une courbe  $d\alpha/dT$  théorique, ce qui renforce encore l'hypothèse que la dégradation du PA6 peut être parfaitement décrite par ce type de fonction cinétique.



Figure 3.16 – Données expérimentales et calculées de da/dT pour le composite PA6

D'après Levchik et al. (1992), des scissions homolytiques sont observées dans le Polyamide 6. Cependant, il est probable que d'autres mécanismes compétitifs, qui dépendent des conditions expérimentales, peuvent avoir lieu. Il est un fait notoire qu'une fonction amide en milieu aqueux est particulièrement sensible à l'hydrolyse acide : Hornsby et al. (1996), ont rapporté qu'en présence d'eau, l'hydrolyse des liaisons peptidiques sont prédominantes. De ce fait, la dégradation du Polyamide 6 est bien contrôlée par un processus chimique.

$$\begin{array}{c} O \\ H \\ R - C - N - R' \\ H \\ R \end{array} \xrightarrow{H_2O} RCOOH + R'NH_2$$

Figure 3.17 - Hydrolyse des liaisons peptidiques du PA6

Le composite PPS présente deux probables mécanismes de dégradation : une nucléation et croissance de nucléus ; une réaction d'interface. Il est observé que les valeurs de S4, S5 et S8 sont assez proches (voir Annexe IV). La fonction de dégradation de la résine doit alors être considérée égale à :

$$f(\alpha) = \sum_{j=1}^{j=18} P_J f_j(\alpha) \approx P_4 f_4(\alpha) + P_5 f_5(\alpha) + P_8 f_8(\alpha) + \cdots$$
(3.20)

avec Pj la probabilité associée à chaque fonction cinétique.

Les démarches utilisées dans les calculs des probabilités pour les composites PA6 et PPS sont présentées dans l'annexe IV. Appliquée au composite PA6, la distribution de probabilités montre qu'il s'agit bien d'une dégradation gouvernée essentiellement par une réaction d'ordre 3 ( $P_{16} = 100$  %), ce qui confirment les résultats décrits précédemment (voir Figure 3.18).



Figure 3.18 – Probabilité de chaque fonction cinétique pour le PA6

Cependant celle du PPS, présenté dans la Figure 3.19, assure que la dégradation du PPS peut être représentée principalement par les mécanismes de nucléation et croissance de nucléus (S1 - S5 : 71%); et réaction d'interface (S6 - S8 : 29%).

Dans les réactions d'interface le contrôle se fait par le mouvement d'une interface à une vitesse constante et une nucléation se produit de façon pratiquement instantanée (FINK, 2004). En supposant cette étape de nucléation très rapide, on considère que la surface de chaque particule est recouverte d'une couche de produit. Ce type de mécanisme justifie les deux fonctions trouvées pour la décomposition du PPS. Le contrôle de la dégradation du PPS par une réaction d'interface est probablement lié à l'existence d'un processus oxydatif dans la surface de la résine où a lieu aussi l'étape de nucléation (ROSE, 1994).



Figure 3.19 - Probabilités de chaque fonction cinétique pour le PPS

Selon Budgell et al. (1993), le comportement de dégradation du PPS s'avère loin d'être simple. Des réactions de cyclisation et dépolymérisation radicalaire à l'extrémité de la chaîne du polymère ont été observées. Le mécanisme proposé de décomposition du PPS est présenté dans le schéma ci-dessous (Figure 3.20).

Les noyaux benzéniques et les liaisons mono sulfurés du PPS sont très stables. Il est aussi observé que cette structure présente une géométrie symétrique et hautement linéaire. Ces liaisons chimique confèrent un degré remarquable de stabilité vis-à-vis de la dégradation thermique et réactivité chimique, ce qui justifie l'énergie d'activation élevée par rapport aux autres polymères.



Figure 3.20 - Mécanisme de dégradation du PPS (BUDGELL et al., 1993)

# 3.5 CONCLUSIONS

A l'échelle laboratoire, l'étude de la dégradation chimique a permis de déterminer la teneur en fibres du composite PA6 car toute la résine a été dégradée lors de l'attaque à l'acide sulfurique. Les valeurs en taux des fibres (versus matrice organique) des composites seront utilisées comme base pour calculer le taux de dégradation de la résine lors des essais à l'échelle pilote. De ces résultats, on considère que notre composite PA6 a 42,5 % en masse de résine, valeur relativement proche de celle du fournisseur (45 %), en se rappelant qu'il s'agit des chutes de fabrication. La résine PPS, plus résistante chimiquement et thermiquement, n'a pas été dégradée complètement par cette technique. La valeur du fournisseur sera utilisée comme donnée de base par la suite.

A l'aide des analyses thermogravimétriques le comportement de dégradation thermique des composites a été étudié. Les résines analysées se dégradent majoritairement dans un intervalle de température entre 300 – 500°C, sauf le PPS qui a confirmé sa résistance thermique en se dégradant entre 400 – 700°C. Les courbes de TG en vapo-thermolyse et en pyrolyse sont similaires, néanmoins la perte de masse en vapo-thermolyse semble être plus importante à la fin de la dégradation. Selon les résultats des analyses calorifique différentielle, les réactions de dégradation de la matrice polymérique sont, hormis le cas du PA6, exothermiques. Les valeurs de pertes de masse obtenues après les analyses thermiques sont équivalentes à celles obtenues par la dégradation chimique. Le Tableau 3.6 ci-dessous résume les intervalles de températures de dégradation des résines, les pertes de masse et la nature thermique de la réaction.

Composite	Température de dégradation (°C)	Perte de	Masse (%)	Résine utilisée dans la	Réaction		
		Analyse thermique	Dégradation chimique	fabrication (%)	Exothermique ou Endothermique		
RTM6*	310 - 500	30,6	-	30-35	Exo		
SR1710*	270 - 500	40,6	-	40-45	Exo		
M21*	310 - 550	22,4	-	25-35	Exo		
PA6	300 - 500	42,72	42,45	45	Endo		
PPS	400 - 700	20,33	20,53	45	Exo		
* Composites étudiés par Sheng Yin Ye (2012)							

Tableau 3.6 – Résultats trouvés à l'échelle laboratoire

L'étude cinétique de la dégradation non-isotherme des composites a été réalisée en utilisant la méthode Kissinger et la méthode IKP. Le Tableau 3.7 montre que les valeurs des énergies d'activation calculées par les deux méthodes sont assez comparables. Les énergies d'activation sont généralement plus faibles en vapo-thermolyse qu'en pyrolyse, bien que pour quelques cas la différence entre les deux soit peu significative (voir Tableau 3.7). Les résultats montrent le rôle catalytique de la vapeur d'eau. On peut aussi observer que les énergies d'activation des composites purement thermoplastiques sont supérieures à celles des composites thermodurcissables ou mixtes (RTM6, SR1710, M21). Ceci va dans le sens du fait que la décomposition du PA6 est endothermique et le PPS se dégrade à des températures plus hautes, ce qui exige plus de chaleur pour déclencher la dégradation.

	Ene	ergie d'activ					
Composite	Méthode Kissinger		Méthode IKP		f(α) plus probable		
	Vapo- thermolyse	Pyrolyse	Vapo- thermolyse	Pyrolyse			
RTM6*	151 ± 29	135 ± 26	$182 \pm 40$	204 ± 10	S5 : Nucléation et croissance des nucléus		
SR1710*	$122 \pm 3$	$132 \pm 12$	129 ± 14	133 ± 24	S10 : Diffusion		
M21*	$124 \pm 12$	133 ± 5	$139 \pm 7$	141 ± 3	S6 : Réaction d'interface		
PA6	175 ± 5	232 ± 11	178 ± 1,5	186 ± 4	S16: Réaction d'ordre 3		
PPS	254 ± 4	265 ± 8	239 ± 2	267 ± 14	S4, S5 et S8 : Nucléation et réaction d'interface		
* Composites étudiés par Sheng Yin Ye (2012)							

Tableau 3.7 – Energie d'activation calculée par les méthodes Kissinger et IKP et les fonctions cinétiques plus probables

La méthode IKP conduit également à la détermination du modèle cinétique qui décrit le mieux le processus de dégradation de la résine. La dégradation du composite PA6 peut être décrite cinétiquement par une réaction d'ordre 3. Celle du PPS est représentée par un ensemble de deux mécanismes cinétiques probables. Par ailleurs, les résultats indiquent que pour les composites thermodurcissables RTM6 et SR1710, la dégradation est contrôlée par un processus physique (nucléation ou diffusion). Les mécanismes physiques de diffusion et nucléation, observés pour les résines thermodurcissables époxydes (SR1710 et RTM6), sont probablement liés à la formation de la couche polymérique (char) formée lors de la dégradation. Ces étapes limitantes de diffusion et nucléation, qui contrôlent la cinétique de la

dégradation, ont lieu à la surface du composite. En contrepartie, les composites avec matrices thermoplastiques PA6 et PPS, et le M21 (avec agents thermoplastiques) ont présenté une dégradation contrôlée plutôt par un processus chimique (Réaction d'interface ou Réaction d'ordre).

Un inconvénient général d'une telle "analyse thermique dynamique" est que, souvent, plusieurs fonctions, comme dans le cas du PPS, correspondent aux résultats expérimentaux et par conséquent différentes données cinétiques peuvent être obtenues. Dans de tels cas, le choix du modèle approprié peut être facilité par la combinaison des méthodes isothermes et non-isothermes (FINK, 2004).

Les résultats obtenus à cette échelle ont permis une compréhension initiale du comportement thermique des composites. De plus, les analyses thermogravimétriques et l'étude cinétique ont prouvé l'efficacité de la présence de la vapeur d'eau.

# 3.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AKAHIRA T., SUNOSE T., Joint convention of four electrical institutes, *Report CHIBA Inst. Technol.*, vol 16, pp 22 – 31, 1971.

BIRON M., Propriétés des thermoplastiques – tableaux comparatif, *Techniques de l'ingénieur* – *Plastiques et composites*, (AM 3306), pp. 1-35, 1998.

BOURBIGOT S., Les zéolithes, nouveaux agents de synergie dans les systèmes intumescents compréhension des mécanismes de protection du polyéthylène et de ses copolymères, *thèse*, L'Univérsité des Sciences et Technologie de Lille, 1993.

BUCH X., Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural epoxyde, *thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 2000.

BUDGELL D. R., DAY M., COONEY J.D., Thermal degradation of poly(phenylene sulfide) as monitored by pyrolysis – GC/MS, Polymer Degradation and Stability, vol 43, pp. 109-115, 1993.

BUDRUGEAC P., SEGAL E., PEREZ-MAQUEDA L. A., CRIADO J. M. The use of the IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydrochlorination of PVC from non-isothermal data, *Polymer Degradation and Stability*, vol 84, pp 311-320, 2004.

CHANG D., LIU J., MAO N., CHEN B., Research on thermal degradation kinetics of polyphenylene sulfide filter media, *Applied Mechanics and Materials*, vols 300-301, pp 1171-1174, 2013.

COATS A. W., REDFERN J. P., Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature*, vol 201, pp 68-69, 1964.

DAUDON J-L., Thermogravimétrie, *Techniques de l'ingénieur – Méthodes thermiques d'analyse* (P 1 260), pp. 1-21, 2001.

FINK D., Transport processes in ion-irradiated polymers, Springer Series in Materials Science, Book 65, pp 25-26, 2004.

FLYNN J. H., WALL L. A., A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetry data, *Journal of Polymer Science Polymer Letters*, vol 4, pp 323-328, 1966.

FRIEDMAN, H. L., Kinetics of thermal degradation of char forming plastics from thermogravimetry. Application to phenolic plastic, *Journal of Polymer Science Polymer Symposia*, vol 6, pp 183-195, 1964.

GRENET J., LEGENDRE B., Analyse calorimétrique différentielle à balayage, *Techniques de l'ingénieur – Méthodes thermiques d'analyse* (P 1 205), pp. 1-27, 2010.

GUILLAUME E., Modélisation de la décomposition thermique des matériaux en cas d'incendie, *Techniques de l'ingénieur – Sécurité et Gestion des Risques*, (SE 2 066), pp. 1-17, 2013.

HEYDARI M. et al., Kinetic study and thermal decomposition behavior of lignite coal, *International Journal of Chemical Engineering*, vol 2015, 9 pages, 2015.

HORNSBY P. R., WANG J., ROTHON R. et al., Thermal decomposition behavior of polyamide fire-retardant compositions containing magnesium hidroxide filler, *Polymer Degradation and Stability*, vol 51, pp. 235-49, 1996.

JANKOVIC B., Thermal degradation process of the cured phenolic triazine thermoset resin (Primaset PT-30). Part I. Systematic non-isothermal kinetic analysis, *Thermochimica Acta*, vol 519, pp 114-124, 2011.

KALITKO V. A., Steam-thermal recycling of tire shreds: Calculation of the rate of explosion-proof feed of steam, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 81(4), pp. 781–786, 2008.

KHAWAM A., FLANAGAN R. D., Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals, *Journal of Physical Chemistry B*, vol 110, pp 17375-17328, 2006.

KISSINGER H. E., Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry*, vol 29, pp 1702–1706, 1957.

LAMETHE J-F., Etude de l'adhésion des composites thermoplastiques semi-cristallins ; application à la mise en œuvre par soudure, *thèse*, Université de Paris VI – Pierre et Marie Curie, 2005.

LESNIKOVICH A.I., LEVCHIK S.V. A Method of Finding Invariant Values of Kinetic-Parameters. *Journal of Thermal Analysis*, vol 27, pp 89-94, 1983.

LEVCHIK S. V., COSTA L., CAMINO G., Effect of the fire-retardant, amonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. Part II – Polyamide 6, *Polymer Degradation and Stability*, vol 36, pp. 229-237, 1992.

LI J., LIFANG T., et al., Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/ polyamide 6 composites, *Polymer Degradation and Stability*, vol 91, pp 2046-2052, 2006.

LI L., PU Z., LI F., WANG H., LAN B., Thermal degradation kinetics of polyphenylene sulfide fibers, *Journal of Textile Research*, vol 31, pp 4-8, 2010.

MARGUERITAT-REGENET C., Elaboration et caractérisation de fils composites C/Al : infiltration spontanée et continue par activation chimique du mouillage, *thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002.

MERAD L., Etude par spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM, *thèse*, Université Paul Verlaine-Metz, France, 2010.

PICKERING S. J., Thermal methods for recycling waste composite, *Management, Recycling and Reuse of Waste Composites*, pp 74-82, 2009.

ROSE N., LE BRAS M., BOURBIGOT S., DELOBEL R., Thermal oxidative degradation of epoxy resins : evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters, *Polymer Degradation and Stability*, vol 45, pp 387–397, 1994.

THOMAS C., Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone / matrice polyamide : application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type IV, *thèse*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.

YE S. Y., Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse, *thèse*, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2012.

# **Chapitre 4**

# Etude de la dégradation thermique des composites par vapo-thermolyse à l'échelle pilote – optimisation du procédé

# Sommaire

4.1	I IN	TROI	DUCT	ION	
4.2	LE	PILO	TE T	HERMOGRAVIMETRIQUE (PRITherm)	
	4.2.1	Fou	ır vap	o-thermolyse PRITherm	
	4.2.2	Мо	délisa	tion sous COMSOL des transferts de chaleur et écoulement de	es fluides au sein
	du fou	ır de	vapo-	thermolyse	
4.3	B PL	AN D	'EXPE	ERIENCE (Composite PA 6 et Composite PPS)	
	4.3.1	La	métho	ode de Taguchi	
	4.3.2	Pla	ns d'e	expériences – composite PA 6	
	4.3	.2.1	Plan	d'expériences initial L <sub>9</sub> (3 <sup>4</sup> )	
		4.3.	2.1.1	Résultats du plan d'expériences initial L <sub>9</sub> (3 <sup>4</sup> )	
	4.3	.2.2	Plan	d'expériences affiné L <sub>4</sub> (2 <sup>3</sup> )	
		4.3.	2.2.1	Résultats du plan d'expériences affiné L <sub>4</sub> (2 <sup>3</sup> )	
	4.3	.2.3	Essai	s de validation	
	4.3.3	Pla	n d'ex	xpériences composite PPS	
	4.3	.3.1	Plan	d'expériences initial L <sub>4</sub> (2 <sup>3</sup> )	
	4.3	.3.2	Plan o	d'expériences affiné L <sub>4</sub> (2 <sup>3</sup> )	
	4.3	.3.3	Essai	s supplémentaires	
<b>4.</b> 4	ESS	SAIS	DE M	ELANGES DE COMPOSITES	
4.5	5 MI	SE EI	N ŒUV	VRE DES FIBRES RECYCLEES DANS DES NOUVEAUX COMP	<b>OSITES</b> 144
4.6	5 CO	NCLU	USION	NS	
4.7	7 RE	FERI	ENCES	S BIBLIOGRAPHIQUES	

#### 4.1 INTRODUCTION

Les analyses thermogravimétriques réalisées précédemment ont permis de bien comprendre les phénomènes de dégradation des composites et de choisir les températures à travailler pour l'échelle pilote. Les composites thermodurcissables et thermoplastiques étudiés se dégradent dans un intervalle de température qui peut varier de 300 à 700°C. Ces températures de traitement thermique dépendent de la nature de la résine. Il a été aussi observé lors des analyses ATG que les fibres de carbone commencent à se décomposer vers 600°C.

Ce chapitre est consacré aux essais réalisés sur un four pilote de recherche instrumenté thermogravimétrique (PRITherm) de volume utile d'un litre. L'objectif est d'établir et d'optimiser les paramètres du procédé de vapo-thermolyse qui conduiront à la récupération et valorisation des fibres de carbone présentent dans les composites. Des plans d'expériences ont été effectués pour déterminer les meilleures conditions opératoires du procédé, en regardant l'efficacité de la dégradation des résines polymériques et la qualité des fibres obtenues. L'étude pilote a été menée avec les composites thermoplastiques PA 6 et PPS.

Les fibres de carbone ainsi récupérées ont été caractérisées par leurs propriétés mécaniques et structurales. Ces propriétés doivent être le plus proche possible des fibres neuves pour présenter un caractère valorisables par réutilisation dans des formulations de nouveaux composites.

Enfin, dans le but de vérifier l'efficacité du traitement par vapo-thermolyse et voir l'intérêt de son application en termes industriel quelques premiers essais avec un mélange de composites (thermodurcissables et thermoplastiques) ont été réalisés, dont les résultats seront mentionnés en fin de ce chapitre. Il sera également présenté à la fin du chapitre, quelques résultats d'une étude parallèle avec la formulation des nouveaux composites à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse.
## 4.2 LE PILOTE THERMOGRAVIMETRIQUE (PRITherm)

#### 4.2.1 Four vapo-thermolyse PRITherm

L'étude à l'échelle pilote est réalisée sur un four pilote de recherche instrumenté thermogravimétrique (PRITherm) du type batch non agité spécifiquement conçu et instrumenté au sein de notre laboratoire. L'ensemble du montage est constitué d'un creuset de 1 L placé dans un four cylindrique de 6,6 L de volume. Le four est connecté à un générateur de vapeur et à une arrivée d'azote (gaz inerte) ou d'air. Cette configuration permet de pouvoir réaliser des expériences en vapo-thermolyse ou en pyrolyse classique, ainsi que si nécessaire en gazéification et combustion. La vapeur d'eau surchauffée et l'azote entrent par les six trous ronds situés en bas du creuset. Le débit d'eau est contrôlé par un débitmètre massique en amont du générateur de vapeur. Ce générateur permet de surchauffer l'eau jusqu'à 200°C. Cette eau est déminéralisée avant son utilisation.

Une balance placée sous le creuset permet de suivre la perte de masse de manière continue au cours de la réaction. Les échantillons sont introduits à l'aide d'une vanne à guillotine situé dans la partie haute du four et tombent directement dans le creuset. Le chauffage du four est effectué par des résistances électriques et peut atteindre une température maximale de consigne de 1 500 °C. Un thermocouple positionné proche du fond du creuset permet de mesurer la température à l'intérieur du réacteur.

Les gaz produits, au cours du processus de dégradation thermique, sortent de la chambre réactionnelle vers un système de captage des gaz. Ce système comporte deux séparateurs qui sont placés entre la sortie du four et une hotte d'aspiration. Le premier, en double enveloppe et refroidi à l'eau, sert à condenser les gaz lourds et le deuxième fonctionne comme un barboteur pour piéger le dioxyde de carbone. Les restants des gaz légers (fraction non condensable) sont ensuite envoyés à une hotte d'aspiration, en traversant un filtre au charbon actif. (Figure 4.1)

Le four pilote possède aussi une sonde de prélèvement capable d'envoyer une petite fraction (15-150 Nl/h) des gaz qui sortent du processus vers un coffret préparateur (condenseur/analyseur). Cet appareil (Figure 4.2) est composé par : une ligne de chauffe, entre la sortie du four et l'entrée du condenseur/analyseur, pour maintenir la température des gaz (180 °C) ; un refroidisseur de gaz à effet Peltier qui sert à condenser la phase gazeuse lourde ; une pompe péristaltique pour évacuer la petite fraction condensée vers un bécher ; enfin une pompe de prélèvement afin de conduire les gaz légers non condensables vers un

appareil d'analyse de micro-chromatographie gazeuse ( $\mu$ -GC). Avant de les envoyer au analyseur  $\mu$ -GC, ces gaz passent au travers d'un filtre pour piéger les gaz corrosifs (SO2, par exemple) et d'un tube à perméation qui permet de les sécher par l'azote sec à contre-courant.



Le schéma du four pilote PRITherm est présenté dans les Figure 4.1. et Figure 4.2.

Figure 4.1 - Schéma du four PRITherm



Figure 4.2 - Schéma du préparateur (condenseur)

# 4.2.2 Modélisation sous COMSOL des transferts de chaleur et écoulement des fluides au sein du four de vapo-thermolyse

Afin de mieux comprendre les phénomènes de transfert de chaleur et l'écoulement de fluide dans le four de vapo-thermolyse, un modèle 3D a été construit en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics. Ce modèle est capable de simuler la distribution de température et de la vitesse du fluide de manière détaillée.

La modélisation obtenue et sa simulation ont fait l'objet d'une communication écrite, lors de la «COMSOL Conference Rotterdam 2013». Le résumé correspondant a été diffusé dans les proceedings via internet<sup>\*1</sup>.

Il a été volontairement décidé de limiter la description de cette modélisation et simulation en faisant simplement état ici. Une étude plus élaborée prenant en compte notamment les interactions et les transferts massiques par couplage des transferts thermiques et des réactions chimiques nécessiterait un travail complémentaire conséquent qui n'a pas pu trouver sa place ici, dans les délais impartis à la réalisation de cette thèse.

Le lecteur pourra prendre connaissance de cette communication, de l'intégralité de l'abstract ainsi que de l'ensemble de la méthode et des résultats dans l'annexe V.



Figure 4.3 – Influence des échantillons dans l'écoulement des fluides (gauche) et sur le profil de température (droite)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> https://www.comsol.nl/paper/modeling-of-fluid-flow-and-heat-transfer-during-a-steam-thermolysis-process-for--16169

## **4.3** PLAN D'EXPERIENCE (Composite PA 6 et Composite PPS)

L'objectif principal de la méthode des plans d'expériences est d'obtenir un maximum d'information en un minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Ils sont surtout utilisés dans les études industrielles et en recherche et développement. Leur utilisation vise aux finalités suivantes (JONQUIERE, 2014) :

- prédiction par modélisation du comportement d'un procédé ;
- détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé ;
- optimisation de réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure.

L'étude d'un phénomène peut, le plus souvent, être schématisée de la manière suivante : on s'intéresse à une grandeur Y, appelée « de réponse » qui dépend d'un grand nombre de variables, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>,..., X<sub>n</sub>, appelée « facteurs ». La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction *f* telle que Y =  $f(X_1, X_2,..., X_n)$ . Une méthodologie classique d'étude consiste en la mesure de la réponse Y pour plusieurs valeurs de la variable X<sub>i</sub> tout en laissant fixe la valeur des (n - 1) autres variables.

En effet, il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur (GOUPY, 2006). Ils sont classés en deux catégories : les plans complets et les plans réduits. Les « plans complets » consistent à tester toutes les combinaisons possibles, en faisant varier tous les facteurs, à tous leurs niveaux, de manière exhaustive. Cette catégorie de plans d'expériences est destinée à fournir une information la plus complète possible sur des systèmes présentant relativement peu de facteurs. En pratique ces plans ne sont utilisables que sur des systèmes avec très peu de paramètres, ou lorsque chaque essai prend très peu de temps. Par exemple, un plan avec 5 facteurs et 3 niveaux différents, demanderait  $3^5 = 243$  essais. Cependant « les plans réduits » ou « fractionnaires » consistent à sélectionner certaines combinaisons déjà proposées. Ils permettent naturellement de réduire les essais, les coûts et les temps mais diminuent également l'information disponible sur le comportement du système.

Les plans factionnaires de la méthode de Taguchi ont été choisis pour réaliser les essais à l'échelle pilote.

#### 4.3.1 La méthode de Taguchi

La méthode de Taguchi a pour but de simplifier le protocole expérimental (essais ou simulation) afin de mettre en évidence les effets de facteurs sur la réponse. Son intérêt est de réduire significativement le nombre d'essais, tout en gardant une bonne précision. Elle place le modèle comme un élément clef de la stratégie du plan d'expériences. L'expérimentateur choisit librement les facteurs et les interactions à étudier selon le modèle qu'il propose, en étroite adéquation avec ses objectifs (SABRE, 2007).

Les tables proposées par Taguchi précisent le contenu de la matrice d'expériences et on les choisit en fonction des nombres de modalités, de facteurs et d'interactions. Ces tables suivent la notation,  $L_T$  (n<sup>C</sup>), avec : T est le nombre des expériences (lignes) ; n correspond au nombre des niveaux des facteurs ; et C est le nombre de facteurs (colonnes).

Les étapes pour réaliser le plan d'expériences sont les suivants :

- 1. formaliser le problème, et définir l'objectif ;
- sélectionner les paramètres, fixer leurs modalités (niveau de variations des paramètres) et sélectionner leurs interactions ;
- 3. construire le plan en fonction des tables de Taguchi ;
- 4. réaliser les essais ;
- 5. analyser les résultats ;
- conclure après choix du réglage des paramètres qui peuvent être maitrisés et essai de confirmation.

Après avoir choisi les facteurs que l'on considère comme ayant une influence sur la réponse de l'expérience, l'expérimentateur propose un modèle correspondant à l'hypothèse qui lui semble la plus probable. Le modèle est, en général, une expression linéaire de la variable réponse en fonction des facteurs que l'on suppose avoir un effet sur la réponse. Les coefficients du modèle ne peuvent être calculés qu'après avoir réalisé les expériences (SABRE, 2007). La régression linéaire prévoit la réponse sous forme de  $Y = A + \alpha_1 F_1 + \alpha_2 F_2 + \alpha_3 F_3 + ... + \alpha_n F_n$  (où Y est la réponse prédite, A est le terme constant du modèle linéaire,  $F_{1,2,3,...,n}$  sont les effets des facteurs,  $\alpha_{1,2,3,...,n}$  sont les coefficients du modèle linéaire).

En ce qui concerne les analyses des résultats, il existe deux analyses complémentaires : l'analyse graphique qui donne une représentation simple des résultats et permet de visualiser l'influence des paramètres ; et l'analyse de la variance qui donne un taux de confiance statistique aux résultats ; chiffre la contribution de chaque paramètre à la variation globale de la réponse et quantifie la part du résidu, c'est-à-dire ce qui a varié à l'insu de l'expérimentateur. Seuls les facteurs dont l'influence est significative sont retenus dans le modèle de régression linéaire. Cette analyse statistique complète l'analyse graphique (CHAUVEAU et CHASSAING, 1994).

Le procédé de vapo-thermolyse possède un grand nombre de paramètres opérationnels à régler dans le four. Dans ce contexte, l'établissement d'un plan d'expériences apparaît comme un outil de recherche important pour maîtriser et optimiser ces paramètres.

#### 4.3.2 Plans d'expériences – composite PA 6

Les plans d'expériences ont été réalisés afin de déterminer les conditions opératoires optimales du procédé de vapo-thermolyse. Ces conditions doivent garantir que les fibres récupérées des déchets composites soient propres (sans résine) et de bonne qualité pour envisager leur réutilisation. Pour cela, deux réponses principales ont été considérées lors des essais effectués : le taux de dégradation de la matrice de résine polymérique et la résistance à la traction des fibres obtenues après le processus de dégradation thermique.

## 4.3.2.1 Plan d'expériences initial $L_9(3^4)$

Différents paramètres peuvent influencer l'efficacité du traitement thermique par vapothermolyse. La température de travail, la durée du palier isotherme, le débit de vapeur d'eau et le débit d'azote sont les 4 facteurs choisis pour réaliser un plan d'expériences initial qui va aboutir aux premiers résultats et indications sur le procédé. Une table de Taguchi L<sub>9</sub> ( $3^4$ ) a été donc retenue. Cette table est basée sur 4 facteurs à 3 niveaux sur un total de 9 expériences. Le Tableau 4.1 ci-dessous présente les 4 paramètres et ses niveaux respectifs étudiés lors de la réalisation de ce premier plan d'expériences.

Facteurs	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Température du palier (°C)	400	500	600
Durée du palier (h)	0,5	1	2
Débit vapeur d'eau (g/h)	0	50	100
Débit d'azote (L/min)	5	10	20
masse de composite = $40 \text{ g}$			

Tableau 4.1 - Niveaux des facteurs plan L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) composite PA 6

Les niveaux de température ont été choisis à partir des résultats expérimentaux des analyses thermogravimétriques à l'échelle laboratoire. Comme observé précédemment, la dégradation du composite PA 6 commence à 300 °C et finit vers 500°C (Chapitre 3 - échelle laboratoire). Le niveau haut de 600°C a été également choisi, en cherchant à assurer une dégradation complète de la résine. Cependant à ce niveau, on risque de provoquer aussi l'endommagement des fibres. Le programme de température utilisé à cette échelle est identique à celui de l'ATG. Ce programme de température se décompose de la façon suivante : une rampe de montée en température à 5°C/min jusqu'à température de consigne, suivi d'une phase de palier isotherme à cette température, puis une rampe de refroidissement jusqu'à température ambiante. La durée du palier isotherme varie de 30 min à 2h et les échantillons de composites sont introduits au début du palier pour mieux simuler le procédé mené dans un réacteur de type semi-continu à l'échelle pilote ou industriel.

La vapeur d'eau est également ajoutée au début de ce palier isotherme. Néanmoins pour éviter l'interaction possible entre le facteur débit d'eau et la durée du palier isotherme, la coupure d'alimentation de l'eau est faite 2h après l'introduction de l'échantillon, indépendante de la durée du palier.

Dans un procédé de vapo-thermolyse la quantité de vapeur d'eau est intimement liée à la masse de composite introduite dans le four. Pour le premier plan d'expérience, le choix des débits d'eau de départ est donc difficile à déterminer. A l'échelle pilote, la masse d'échantillon est limitée par le volume du creuset et le débit d'eau est limité par le débitmètre massique programmé entre 0,03 à 1 kg/h. De plus, ces conditions opératoires optimales seront par la suite appliquées dans un four à l'échelle industriel qui utilisera de grandes quantités de composites. Il est donc nécessaire de raisonner en termes de ratio eau/composite.

Afin de trouver le ratio eau/composite approprié au procédé, les niveaux de débit (ou la quantité) d'eau ont été déterminés en se basant sur les conditions opératoires obtenues pour les composites thermodurcissables (ratio eau/composite  $\leq 3,5$ ), dans les études effectuées par Sheng Yin Ye (2012). D'ailleurs, lors des analyses ATG, une quantité de vapeur d'eau deux fois plus importante que la masse d'échantillon a été utilisée (voir Chapitre 3 - Analyse Thermogravimetrique section 3.3). Ainsi, les débits choisis pour ce premier plan d'expérience ont été estimés à 50 g/h et 100 g/h, ce qui représente respectivement un ratio de 2,5 et 5 car la masse de composite utilisée était de 40 g. Des essais en pyrolyse (niveau 1 : débit vapeur d'eau d'eau = 0 g/h) ont été également réalisés en vue de tester l'efficacité de la présence de vapeur d'eau.

Pendant tout le procédé de vapo-thermolyse, l'intérieur du four est balayé par l'azote, d'où l'intérêt de vérifier aussi l'influence de ce paramètre avec trois débits différents (5, 10 et 20 L/min).

## 4.3.2.1.1 Résultats du plan d'expériences initial $L_9(3^4)$

Comme cité précédemment, deux réponses ont été évaluées par ordre de priorité : le taux de dégradation des matrices polymériques (résine) et la résistance à traction des fibres récupérées après le procédé thermique. La présence de résine sur la surface des fibres empêche une séparation correcte des fibres (BOULANGHIEN, 2014). La dégradation complète de la résine est donc indispensable pour une réutilisation des fibres. Le taux de dégradation final « r » est calculé par la formule (4.1). Plus ce taux est proche de 100 % plus la dégradation est complète (YE, 2012).

$$\mathbf{r} = \frac{\Delta \mathbf{m}_{\text{fsolide}}}{\mathbf{m}_{\text{i composite}} \mathbf{w}_{\text{résine}}} \times 100 \tag{4.1}$$

avec  $\Delta m_{fsolide} = m_{i \text{ composite}} - m_{f \text{ solide}}$ , la différence entre la masse du composite initial  $m_{i \text{ composite}}$  et celle du solide récupéré en fin du procédé  $m_{f \text{ solide}}$ , et  $w_{résine}$  la fraction massique de résine présente dans le composite. La quantité initiale de résine PA 6 contenu dans le composite est celle calculée lors de l'étude de dégradation chimique, 42,5 % en masse (Chapitre 3 – section 3.2).

La conservation de la qualité des fibres récupérées, notamment la résistance à la traction, est également souhaitée. Les tests mécaniques réalisés sur le nonofilament des fibres suivent la norme [ISO 11566, 1996], décrite précédemment dans la section 2.3 - Chapitre 2. La résistance à la traction moyenne est donc calculée, en prenant au minimum 20 éprouvettes de monofilament pour chaque échantillon. Cependant, en raison des caractéristiques géométriques très variables des fibres (par exemple : diamètre), les écart-types mesurés lors des essais de traction sont relativement importants (environ 500 MPa). Les fibres neuves ont été aussi soumises aux essais de traction, afin de servir comme base pour évaluer la conservation de la résistance des fibres obtenues après chaque traitement thermique. Les fibres Torayca® T700SC, utilisées dans le composite PA 6, ont présenté une résistance à la traction MPa.

Le Tableau 4.2 ci-dessous montre le plan d'expériences réalisé, avec la table de Taguchi  $L_9(3^4)$ , ainsi que les réponses expérimentales obtenues. Chaque expérience a été réalisée trois

fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats. L'état de surface des fibres, issues de chaque condition expérimentale testé, a été observé au MEB (Figure 4.7 à Figure 4.15).

Condition	Т	t	Q <sub>mH2O</sub>	Q <sub>N2</sub>	taux de dégradation de la matrice r (% ± 1,12)	résistance à la traction σ (± 500 MPa)	Conservation de la résistance à la traction* (%)
1	1	1	1	1	90,68	4023,87	81,35
2	1	2	2	2	93,51	4205,59	85,03
3	1	3	3	3	91,87	4069,68	82,28
4	2	1	2	3	94,34	4084,02	82,57
5	2	2	3	1	96,36	4279,59	86,52
6	2	3	1	2	97,29	3059,89	61,86
7	3	1	3	2	104,19	2482,55	50,19
8	3	2	1	3	96,52	2930,77	59,25
9	3	3	2	1	104,35	2609,42	52,76
9 *Résistance à méthode mono	3 <b>la tra</b>	3 ction	2 π σ (MPa)	1 fibres	104,35 vierges (T700SC-12K-M0)	2609,42 E) = 4946,21 ± 520	52,76 MPa

Tableau 4.2 – Table L9 pour le composite PA 6

## 1. Analyse Graphique des effets (plan initial L9)

Les résultats du Tableau 4.2 peuvent aussi être représentés sous forme des graphiques des effets. Ces graphiques donnent une manière commode de représenter l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des différents facteurs. Il consiste à tracer, pour chaque facteur, la moyenne des réponses obtenues lorsqu'il prend ses différents niveaux. Les graphiques des effets des facteurs pour chaque réponse sont présentés dans les Figure 4.4 et Figure 4.5.



Figure 4.4 - Graphique des effets des facteurs sur le taux de dégradation de la résine PA 6 – Plan d'expériences L9



Figure 4.5 - Graphique des effets des facteurs sur la conservation de la résistance à la traction – plan d'expériences L9

En regardant l'effet de la température, les résultats indiquent que plus la température augmente plus le taux de dégradation de la résine sera proche de 100 %. Ceci est observé aux images MEB, lorsque la température passe de 400°C à 500°C, la quantité de résine sur la surface des fibres diminue notablement (Figure 4.7 – essai 1 et Figure 4.10 – essai 4). Néanmoins au niveau plus haut (T(3) = 600 °C) un taux supérieur à 100 % a été observé, c'est-à-dire qu'à cette température la fibre commence à se décomposer. Ceci est confirmé par les résultats de la résistance à la traction dans le graphique des effets (Figure 4.5) et dans le Tableau 4.2. En raison de la dégradation des fibres, la conservation de la résistance à la traction chute considérablement dès que la température de travail augmente à 600°C. A cette température les fibres récupérées ne conservent en moyenne que 54 % de leur résistance à la traction (voir Figure 4.5). Les surfaces attaquées des fibres sont manifestement identifiables dans la Figure 4.13 – essai 7, Figure 4.14 – essai 8 et Figure 4.15 – essai 9.

En termes de durée du palier de température, une différence très minime de 0,89 %, sur le taux de dégradation de la matrice, a été observé entre t(1) - 0,5 h et t(2) - 1 h. Cette différence n'est pas significative si on considère que, pendant les essais de répétabilité, des écarts jusqu'à 1,12 % ont été trouvé lors des mesures du taux de dégradation. Bien qu'une durée de palier de t(3) - 2 h provoque une légère augmentation de la dégradation de la résine, il a été observé une influence négative lorsque la durée passe du niveau 2 (1 h) au niveau 3 (2 h), que l'on constate avec les essais 6 et 9. La combinaison d'une température élevée avec une longue durée du palier, par exemple essai 9, peut réduire la résistance à la traction d'environ 50 %. Les fibres semblent être très attaquées et de nombreux trous ont été observées à la surface des fibres (Figure 4.15).



Figure 4.6 - fibres vierges



Figure 4.8 - essai 2 (T = 400°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 50 \text{ g.h}^{-1}, Q_{N2} = 10 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 93,51%



Figure 4.10 - essai 4 (T = 500°C, t = 30 min,  $Q_{mH2O} = 50 \text{ g.h}^{-1}, Q_{N2} = 20 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 94,34%



Figure 4.7 - essai 1 (T = 400°C, t = 30 min,  $Q_{mH2O} = 0 \text{ g.h}^{-1}, Q_{N2} = 5 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 90,68%



Figure 4.9 - essai 3 (T = 400°C, t = 2h,  $Q_{mH2O}$ = 100 g.h<sup>-1</sup>,  $Q_{N2}$  = 20 L.min<sup>-1</sup>) r = 91,87 %



Figure 4.11 - essai 5 (T = 500°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 100 \text{ g.h}^{-1}, Q_{N2} = 5 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 96,36 %



Figure 4.12 - essai 6 (T = 500°C, t = 2h,  $Q_{mH2O} = 0 \text{ g.h}^{-1}, Q_{N2} = 10 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 97,29 %



Figure 4.14 - essai 8 (T = 600°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 0 \text{ g.h}^{-1}, Q_{N2} = 20 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 96,52%



Figure 4.13 - essai 7 (T = 600°C, t = 30 min,  $Q_{H2O} = 100 \text{ g.h}^{-1}$ ,  $Q_{N2} = 10 \text{ L.min}^{-1}$ ) r=104,19 %



Figure 4.15 - essai 9 (T = 600°C, t = 2h,  $Q_{mH2O} = 50 \text{ g.h}^{-1}$ ,  $Q_{N2} = 5 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 104,35%

L'efficacité de la présence de la vapeur d'eau est constatée sur les deux réponses par rapport aux essais en pyrolyse (niveau 1 :  $Q_{mH2O} = 0$  g/h). Les graphiques des effets, Figure 4.4 et Figure 4.5, montrent que le taux de dégradation et la conservation de la résistance à la traction augmente, lorsque le paramètre débit d'eau change du niveau 1 ( $Q_{mH2O} = 0$  g/h) au niveau 2 ( $Q_{mH2O} = 50$  g/h). Néanmoins, les réponses obtenues avec les débits de 50 g/h et 100 g /h ont des valeur proches. Ce qui permet de conclure que le niveau choisi de 100 g/h est déjà une quantité en excès d'eau.

Le facteur débit d'azote n'a pas vraiment d'effet important sur les propriétés mécaniques des fibres. Ceci est constaté par les résultats de conservation de la résistance à la traction qui ne varient pas significativement (voir graphique des effets - Figure 4.5). Un débit de 10 L/min s'avère acceptable pour créer une atmosphère inerte. Cependant, l'augmentation du débit d'azote peut affecter le profil de température dans le réacteur. Il devient probablement plus froid, provoquant une diminution dans le taux de dégradation de la matrice, comme celle montrée dans le graphique des effets dans la Figure 4.4.

#### 2. Analyse de la variance (plan initial L9)

L'analyse graphique permet de visualiser de manière simple l'influence des paramètres sur les réponses. Cette analyse est complétée par une analyse de variance qui donne l'importance, c'est-à-dire, la contribution de chacun des facteurs à la variation de la réponse. Elle vise à distinguer, dans les variations globales de la réponse, la part due à l'influence réelle des paramètres de la part due au hasard. Ce test statistique permet de rejeter ou non l'hypothèse nulle selon laquelle le facteur n'induit pas de variations de la réponse significativement plus importantes que celles engendrées par le bruit. De manière équivalente, un facteur est jugé influent (ou déterminant) si son action sur la réponse étudiée est statistiquement supérieure à un certain niveau, fixé par l'expérimentateur (VIVIER, 2002).

	Taux d	e dégradati	on de la r	natrice	Conservation de la résistance à la traction			
	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	
Modèle	4	172,80	43,20	9,89	1389,07	347,27	3,44	
Résidus	4	17,48	4,37	Prob > F	403,89	100,97	Prob > F	
Total	8	190,28		0,0238*	1792,96		0,1294	
R carré		0,91	1			0,77		

Tableau 4.3 – Analyse de la variance (Table L9 – composite PA 6)

Estimation des coefficients										
	Taux de d	égradatio	n de la m	atrice	Conservation de la résistance à la traction					
	Coefficients	Erreur standard	t ratio	Prob > t	Coefficients	Erreur standard	t ratio	Prob > t		
Constante	96,48	0,71	136,06	<,0001*	71,07	3,41	20,85	<,0001*		
Température	4,83	0,85	5,66	0,0048*	-14,41	4,10	-3,51	0,025*		
Durée du palier	0,87	0,84	1,04	0,358	-3,67	4,03	-0,91	0,414		
Débit d'eau	1,32	0,85	1,55	0,196	2,75	4,10	0,67	0,539		
Débit d'azote	-1,67	0,84	-2,00	0,116	1,46	4,03	0,36	0,735		

\*significatif (seuil de signification : 0,05)

La première partie du tableau comporte l'essentiel de l'analyse de variance. La première colonne indique les sources de variations : le modèle, les résidus et les réponses mesurées. Les degrés de liberté de chaque somme de carrés sont indiqués dans la deuxième colonne. La troisième colonne donne les sommes des carrés des écarts à la moyenne. On remarque que la somme des carrés des réponses mesurées est égale à la somme des deux autres sommes de carrés, résidus et modèle. Les carrés moyens de la quatrième colonne sont les sommes des carrés divisés par les degrés de liberté. Enfin, la cinquième colonne indique le F de Fisher qui est le rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus. Ce rapport permet de calculer la probabilité que ces deux carrés ne soient pas égaux (GOUPY, 2009). D'après le rapport de Fisher trouvé pour les deux réponses on a une faible probabilité que le modèle soit celui de la moyenne, c'est-à-dire, les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs (F supérieur à 1). Ce tableau affiche aussi la p-value associée (notée Prob. > F) pour l'ensemble du modèle. Une petite p-value indique un modèle ayant au moins un facteur significatif.

L'analyse de variance permet de calculer encore une statistique très utile. Le R carré ou  $R^2$  est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées à la somme des carrés mesurés. Le  $R^2$  est donc une mesure de la qualité du modèle. S'il est égal à 1, le modèle permet de retrouver la valeur des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'en dit pas plus que la moyenne des réponses. Dans notre analyse, la valeur  $R^2$  pour le taux de dégradation, indique que 91 % des résultats peuvent être expliqués par le modèle. Cependant pour la conservation de la résistance à la traction le modèle ne justifie que 79 % des données. La valeur Prob. > F (probabilité d'une signification nulle) pour ce modèle est plus élevée que le seuil de signification de 0,05. Ceci permet de conclure que le bruit de fond est important, probablement lié au fait que les réponses de résistance sont proches l'une des autres et que les essais de traction génèrent des écarts importants (autours de 500 MPa) pour chaque condition expérimentale. Néanmoins, un modèle insignifiant n'est pas forcément équivalent aux effets nuls (YE, 2012). Il est donc raisonnable aussi de considérer que les facteurs peuvent avoir individuellement une certaine influence sur la conservation de la résistance à la traction des fibres récupérées.

Le Tableau 4.3 montre également les valeurs du coefficient du modèle, le rapport de t (t de student) et la p-value (probabilité > t) pour chacun des facteurs. La p-value est la probabilité qu'un coefficient soit négligeable.

La température est le seul paramètre significatif statistiquement et le plus dominant sur l'efficacité de l'élimination de la matrice polymère (coefficient 4,83) et sur la conservation de la résistance à la traction (-14,41).

La durée du palier isotherme est le facteur qui présente le moins d'influence sur le taux de dégradation de la matrice, dans ce premier plan d'expérience. Ceci peut être expliqué car le polyamide 6 n'engendre pas une formation considérable de char (H/C supérieur à 1). En effet, le peu de résidus formés est probablement difficile à oxyder. De ce fait, l'augmentation de la durée du palier isotherme ne change pas significativement le taux de dégradation, surtout de 0,5 à 1h (voir Figure 4.4). Dans le modèle pour la conservation de la résistance à la traction, les coefficients négatifs pour la durée du palier, ainsi que pour la température confirment l'effet négatif observé avec l'augmentation de ces deux paramètres, dans le graphique des effets de la Figure 4.5.

Le débit de vapeur n'a pas véritablement montré une signification statistique sur le taux de dégradation de la matrice et la conservation de la résistance à la traction. Cela est vraisemblablement dû au fait que les niveaux choisis sont en excès. Toutefois, les graphiques des effets et les coefficients positives de l'analyse de variance ont montré que le débit de la vapeur d'eau joue un rôle important. Une légère augmentation dans les deux réponses a été observée lors du changement du niveau 1 (pyrolyse :  $Q_{mH2O} = 0$  g/h) au niveau 2 ( $Q_{mH2O} = 50$  g/h).

L'effet du débit d'azote est aussi non significatif dans les modèles pour les deux réponses. Cependant, lorsqu'il est au niveau plus haut (20 L/min) le taux de dégradation diminue considérablement, comme vérifié dans le graphique des effets de la Figure 4.4. Pour cette raison un coefficient négatif de -1,67 a été trouvé dans l'analyse de variance. En termes de conservation de la résistance à la traction le débit d'azote est le facteur qui a présenté le moins d'influence parmi les quatre. Le faible coefficient trouvé permet de conclure que ce gaz inerte n'a pas d'influence importante sur les propriétés mécaniques des fibres.

Les résultats de ce premier plan d'expérience ont permis d'observer qu'une température trop élevée de 600°C, associée à une longue durée du palier isotherme, peut vraiment endommager les fibres de carbone, tandis qu'une température de 500 °C semble fournir des fibres propres avec très peu de résidus. Le niveau du débit de vapeur d'eau de 100 g/h est apparemment en excès et un débit de 10 L/min d'azote s'est montré acceptable pour créer une atmosphère inerte. Ces paramètres seront encore étudiés dans un plan d'expérience plus affiné afin de les optimiser.

# 4.3.2.2 Plan d'expériences affiné $L_4(2^3)$

Après les premiers résultats et les premières indications obtenus avec le plan d'expériences initial  $L_9(3^4)$ , un nouveau plan d'expériences plus affiné a été réalisé. Pour cela une table de Taguchi  $L_4(2^3)$  a été utilisée. Cette table est composée de 4 expériences avec 3 facteurs à 2 niveaux. Le facteur débit d'azote a été fixé à 10 L/min car il n'a pas une influence significative sur la résistance à la traction des fibres récupérées. Le plan précédent a montré qu'à 400 °C il reste encore une quantité considérable de résine sur les surfaces des fibres (Figure 4.7 à Figure 4.9). Dans ce nouveau plan, les niveaux bas et haut choisis pour la température sont respectivement 450 °C et 500 °C. Les niveaux de 1 h et 2 h ont été maintenu pour la durée du palier isotherme.

Les résultats du premier plan ont permis de constater aussi qu'un débit de 50 g/h (ratio eau/composite 2,5) pourrait être suffisant. Afin de vérifier ce résultat et déterminer la quantité optimal d'eau du procédé, les nouveaux débits de vapeur d'eau testés ont été de 40 g/h (niveau bas) et 60 g/h (niveau haut). Cela représente un rapport masse d'eau sur masse de composite de 1,6 et 2,4 car la quantité de composite a été augmentée de 40 à 50 g. Le Tableau 4.4 ci-dessous décrit les nouvelles configurations des paramètres testés.

Facteurs	Niveau 1	Niveau 2
Température du palier (°C)	450	500
Durée du palier (h)	1	2
Débit vapeur d'eau (g/h)	40	60
masse de composite = $50 \text{ g}$		

Tableau 4.4 - Niveaux des facteurs plan L<sub>4</sub> (2<sup>3</sup>) composite PA 6

# 4.3.2.2.1 Résultats du plan d'expériences affiné $L_4(2^3)$

Le Tableau 4.5 montre le plan réalisé avec la table  $L_4$  (2<sup>3</sup>) et les résultats expérimentaux obtenus. Chaque condition a été réalisée en double pour vérifier la reproductibilité des résultats. De plus, des essais en pyrolyse (en absence de vapeur d'eau) ont été effectués afin de comparer les résultats avec ceux du procédé de vapo-thermolyse. Les fibres récupérées ont été aussi examinées au MEB (Figure 4.18 à Figure 4.23).

Essai N°	Т	t	Q <sub>mH20</sub>	taux de dégradation de la matrice r (%)	Conservation de la résistance à la traction (%)
1	1	1	1	$93,\!05 \pm 0,\!45$	$91,17 \pm 2,31$
2	1	2	2	$93,\!79\pm0,\!07$	$88,\!27 \pm 2,\!90$
3	2	1	2	$95,10 \pm 1,11$	$82,54 \pm 3,17$
4	2	2	1	$98,\!29 \pm 0,\!62$	$83,\!67 \pm 3,\!39$
Pyrolyse	2	2	-	$97,\!97 \pm 1,\!40$	$69,04 \pm 2,69$

Tableau 4.5 - Table L4 pour le composite PA 6

## 1. Analyse Graphique des effets (plan affiné L4)

Les graphiques des effets de chacun des facteurs, sur le taux de dégradation et la conservation de la résistance à la traction, sont présentés respectivement dans les Figure 4.16 et Figure 4.17. D'après ces graphiques des effets, chaque facteur et leurs niveaux ont montré une influence similaire à celle observée lors du plan d'expériences décrit précédemment.



Figure 4.16 - Graphique des effets des facteurs sur le taux de dégradation de la résine PA 6 – Plan d'expériences L4



Figure 4.17 - Graphique des effets des facteurs sur la conservation de la résistance à la traction – plan d'expériences L4

Le Tableau 4.5 et les graphiques des effets montrent que le changement de la température de 450 °C (T(1)) à 500 °C (T(2)) fait augmenter le taux de dégradation de la matrice d'environ 3%. Cependant, comme cela a été observé avec le premier plan d'expérience, l'augmentation de la température a une influence négative sur la résistance à la traction des fibres. Les conservations de la résistance moyenne autours de 90% à 450 °C chutent vers 83 % à 500°C. Néanmoins, les images MEB permettent d'observer qu'il reste encore une fine couche de résine sur les fibres issues des essais 1 et 2 à 450 °C (voir Figure 4.19 et Figure 4.20). En effet, cette fine couche de résine est déjà suffisante pour rendre la fibre plus forte (PIMENTA et PINHO, 2012). Cela justifie les hautes valeurs des résistances trouvées dans les expériences 1 et 2.

La durée du palier à un effet équivalent à celui observé par la température. L'augmentation de la durée isotherme contribue à une meilleure dégradation de la matrice mais présente un léger impact négatif sur la résistance à la traction. Toutefois, la différence entre les niveaux 1 et 2, inférieur à 1 %, n'est pas significative, étant donné que les écarts des résultats des essais à traction sont supérieurs à 1 % (voir Tableau 4.5).

Le débit de vapeur d'eau est le facteur, parmi les deux autres, qui présente le moins d'influence sur le taux de dégradation. Bien qu'une influence négative soit observée lors de l'augmentation du débit de 40 à 60 g/h, la différence entre les taux de dégradation ne dépasse pas 1,22 %. En termes de conservation de la résistance à la traction, une diminution de seulement 2 % est constatée quand les conditions sont au niveau haut de débit. Il est donc difficile de conclure pour ce facteur car les écarts entre les niveaux ne sont pas très parlant, ce qui rend important la réalisation d'une analyse de variance afin de vérifier si cette différence est significative et de chiffrer la contribution de ce paramètre.

En effet, une exposition prolongée de la fibre dans un milieu très oxydant peut affecter les propriétés mécaniques des fibres (YE, 2012 et BOULANGHIEN, 2014). Néanmoins, la conservation de la résistance à la traction et le procédé de dégradation de la matrice peuvent être amélioré en contrôlant cette atmosphère oxydante, d'où l'importance de trouver la quantité d'eau optimale.

De plus, le Tableau 4.5 montre que les fibres issues de l'essai supplémentaire en pyrolyse présentent une conservation de la résistance à la traction d'environ 70 %. Une réduction de la résistance de plus de 10 % est alors observée par rapport à l'essai 4, réalisé avec les mêmes conditions (température et durée isotherme) mais avec un débit d'eau de 40 g/h. La présence de la vapeur d'eau permet un meilleur contrôle thermique du processus. Elle peut agir comme

un agent de transfert de chaleur performant dans le four et par conséquence à la surface du composite (KALITKO, 2008). La chaleur est alors transmise de façon plus uniforme pendant le traitement thermique. Ceci est confirmé par l'image MEBE des fibres récupérées de l'essai 4 (Figure 4.22). Les fibres semblent être propres, régulières et similaires. En revanche, celles obtenues après le traitement par pyrolyse, Figure 4.23, présentent des défauts au niveau de la surface, ce qui justifie la diminution de la résistance trouvée.

## 2. Analyse de la variance (plan affiné L4)

La contribution statistique de chaque facteur a été calculée par une analyse de variance avec la méthode standard des moindres carrées pour la régression linéaire, de la même manière que celle réalisée pour le premier plan d'expériences (voir Tableau 4.6).

	Taux d	e dégradati	on de la m	atrice	Conservation de la résistance à la traction				
	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Somme des carrés	Carré moyen	Rap	port F	
Modèle	3	32,15	10,72	23,40	97,15	32,38	3,	23	
Résidus	4	1,83	0,458	Prob > F	40,00	10,00	Prot	<b>o</b> > F	
Total	7	33,98		0,0054*	137,15		0,1	430	
R carré		0,9	5			0,71			
Estimation des coefficients									
	Taux	de dégrada	ation de la	matrice	Conservation de la résistance à la traction				
	Coeffici	ents Erre stand	ur t ratio ard	Prob $>$ t	Coefficients	Erreur standard	t ratio	Prob > t	
Constant	e 95,05	5 0,2	4 397,2	7 <,0001*	86,41	1,12	77,28	<,0001*	
Températu	ıre 1,64	0,2	4 6,84	0,0024*	-3,31	1,12	-2,96	0,0417*	
	·								
Durée du palier	u 0,98	0,24	4 4,11	0,0147*	-0,44	1,12	-0,39	0,713	

Tableau 4.6 - Analyse de la variance (Table L4 – composite PA 6)

\*Significatif (seuil de signification : 0,05)

Le modèle déterminé pour le taux de dégradation est statistiquement significatif. La petite valeur de prob > F (0,0054) indique une faible probabilité que les moyennes des réponses soit influencés par le bruit de fond.

Les statistiques t, Tableau 4.6, pour estimer les coefficients du modèle permettent de confirmer les résultats des graphiques des effets. La haute valeur du terme constante du modèle de 95,05 % signifie un taux de dégradation important de la résine avec une formation des résidus relativement faible. La température est le paramètre qui contribue le plus pour augmenter le taux de dégradation (coeff. 1,64), suivi de la durée du palier (coeff. 0,98). Cependant, comme observé avec les écarts du graphique des effets, l'effet du débit de vapeur d'eau est considéré comme non significatif. Le choix des débits très proches de 40 et 60 g/h peut expliquer le fait que le bruit de fond soit très prépondérant pour ce paramètre et masque l'effet réel qui n'apparaît pas.

La valeur critique (prob > F : 0,1430) pour le modèle qui prédit la conservation de la résistance est supérieure au seuil de signification. Ce modèle n'est donc pas très fiable pour estimer les réponses car les résultats de conservation à la résistance continuent d'être très proches et par conséquence les effets des facteurs sont probablement occulter par les incertitudes de mesures. Néanmoins, la température se manifeste encore comme un facteur significatif. Le coefficient de -3,31 met en évidence l'importance de la température dans les deux réponses étudiées. Bien que l'augmentation de la température joue un rôle essentiel pour dégrader la matrice et permet la séparation des fibres propres, elle a une influence négative sur les résistances des fibres. Ces résultats ont été discutés lors de l'analyse des graphiques des effets.

Toutefois, comme montré précédemment, la présence de la vapeur s'avère importante, car une quantité d'eau optimale permet de récupérer les fibres avec des surfaces régulières et non attaquées, contrairement à celles obtenues par pyrolyse.

En utilisant les résultats de ce plan d'expérience et le modèle de taux de dégradation trouvée par l'analyse de la variance, une dégradation de la matrice autours de 98,28 %  $\pm$  1,33 est possible en utilisant la configuration expérimentale de l'essai 4 : T = 500 °C, t = 2h,  $Q_{mH2O} = 40$  g/h. Le ratio masse d'eau/masse de composite est alors égale à 1,6 car la masse de composite introduire dans le four était de 50 g. De plus, les fibres récupérées avec cette condition opératoire conservent plus de 80 % de sa résistance à la traction initiale.

Les images MEB (3200x) des fibres issues de chaque configuration du Tableau 4.5, sont présentées dans les Figure 4.18 à Figure 4.23. L'annexe VI contient les images MEB avec le grossissement 1600x.



Figure 4.18 -Fibres vierges T700SC



Figure 4.20 - essai 2 (T = 450°C, t = 2h,  $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 93,79 %



Figure 4.22 - essai 4 (T = 500°C, t = 2h,  $Q_{mH2O} = 40 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 98,78 %



Figure 4.19 - essai 1 (T = 450°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 40 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 93,05%



Figure 4.21 - essai 3 (T = 500°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 95,10 %



Figure 4.23 - pyrolyse (T = 500°C, t = 2h) r = 97,79 %

## 4.3.2.3 Essais de validation

Le plan d'expériences affiné a permis de conclure que la condition : T = 500 °C, t = 2 h et  $Q_{mH2O} = 40$  g/h (ratio masse d'eau/masse de composite = 1,6) semble être la plus adéquate pour dégrader complètement la résine PA 6 et obtenir des fibres propres, uniformes et avec une bonne conservation de leur résistance à la traction. Afin de confirmer ces résultats et vérifier l'influence de la présence de vapeur d'eau, des essais supplémentaires ont été réalisés. Pour cela, les expériences ont été effectuées en jouant surtout sur le débit de vapeur d'eau et la masse initiale de composite, en gardant la température et la durée du palier toujours à 500 °C et 2 h.

Dans un premier temps, six essais supplémentaires ont été encore réalisés avec la condition expérimentale qui a fourni la meilleure réponse, lors de la réalisation du dernier plan d'expériences. Le Tableau 4.7 ci-dessous présente les résultats obtenus.

T (°C)	t (h)	Q <sub>H20</sub> (g /h)	Masse composite (g)	Ratio eau/ composite	taux de dégradation r (%)*	Conservation de la résistance à la traction (%)*
500	2	40	50	1,6	$99,52 \pm 1,13$	$82,56 \pm 2,35$

\*moyenne sur 6 essais

Ces six essais ont présentés des résultats très similaires, ce qui confirment les résultats du plan d'expériences précédent (essai 4 - Tableau 4.5). Un taux de dégradation de la matrice de plus de 99 % est obtenu et les fibres conservent autours de 80 % de leur résistance à la traction.



Figure 4.24 – fibres récupérées (1600x) m=50g, T = 500°C, t = 2h,  $Q_{H2O}$  = 40g/h



Figure 4.25 - fibres récupérées (3200x) m=50g, T = 500°C, t = 2h,  $Q_{H2O} = 40g/h$ 

Les images MEB (Figure 4.24 et Figure 4.25) montrent que cette condition a abouti à une dégradation complète de la résine PA 6. Les fibres récupérées présentent une surface intacte avec très peu de résidus. Elles peuvent être facilement séparées l'une des autres car il n'y a pas de couche de résine résiduelle à la surface ou entre les fibres.

Néanmoins, cette condition sera ultérieurement appliquée dans un four à l'échelle industrielle. Il est donc intéressant de bien optimiser la quantité de vapeur d'eau du procédé. De plus, lors d'un procédé industriel des grandes quantités de composites seront utilisées. Dans ce but, de nouveaux essais avec des quantités de composites et d'eau différentes ont été testés. La température et la durée du palier isotherme ont été maintenues toujours à 500°C et 2 h. Pour ce faire, la masse de composite a été augmentée de 50 à 70 g et le débit de vapeur d'eau a été conservé à 40 g/h. Ces modifications ont diminué le ratio masse de vapeur d'eau/masse de composite de 1,6 à 1,1.

Tableau 4.8 - Essais condition m = 70 g, T = 500°C, t = 2h,  $Q_{H2O}$  = 40 g/h, ratio = 1,1

T (°C)	t (h)	Q <sub>H20</sub> (g /h)	Masse composite (g)	Ratio eau/ composite	taux de dégradation r (%)*	Conservation de la résistance à la traction (%)*
500	2	40	70	1,1	99,94 ± 0,18	$71,34 \pm 2,46$

\*moyenne sur 3 essais

Bien que la masse de composite ait augmentée, la température de 500 °C et la durée du palier de 2 h se sont montrées efficaces pour maintenir un taux de dégradation supérieur à 99 %.

Cependant, la diminution de la quantité d'eau par rapport à la masse de composite (ratio = 1,1) a un impact important sur la résistance à la traction des fibres. Une réduction de la résistance d'environ 10 % a été observée, comparée à celle obtenue avec le ratio eau/composite de 1,6. En effet, les images MEB (Figure 4.26 et Figure 4.27) permettent d'observer que les fibres obtenues avec ce traitement ne sont pas totalement propres. Ainsi, les petits nodules des résidus trouvés à la surface de la fibre peuvent jouer un rôle de concentrateur de contrainte. Ceux-ci contribueraient à une rupture anticipée du filament, avant que la résistance en traction intrinsèque de la fibre n'ait été réellement atteinte (BOULANGHIEN, 2014).



Figure 4.26 – fibres récupérées (1600x) m=70g, T = 500°C, t = 2h,  $Q_{H2O}$  = 40g/h



Figure 4.27 - fibres récupérées (6400x) m=70g, T = 500°C, t = 2h,  $Q_{H2O} = 40g/h$ 

Il est donc constaté que pour ce ratio masse d'eau/masse de composite égale à 1,1, la quantité d'eau n'est pas suffisante pour garantir un traitement efficace et amener à des fibres propres et résistantes. Pour les essais suivants, la masse a été maintenue à 70 g et le débit de vapeur d'eau a été augmenté de 40 à 56 g/h pour revenir au ratio de 1,6.

Tableau 4.9 - Essais condition m = 70g, T = 500°C, t = 2h, Q<sub>H2O</sub> = 56 g/h, ratio = 1,6

T (°C)	t (h)	Q <sub>H20</sub> (g /h)	Masse composite (g)	Ratio eau/ composite	taux de dégradation r (%)*	Conservation de la résistance à la traction (%)*
500	2	56	70	1,6	$99,\!09\pm0,\!73$	$81,38 \pm 1,42$



\*moyenne sur 3 essais



Figure 4.28 – fibres récupérées (1600x) m=70g, T = 500°C, t = 2h,  $Q_{H2O} = 56g/h$ 

Figure 4.29 - fibres récupérées (3200x) m=70g, T = 500°C, t = 2h,  $Q_{H2O} = 56g/h$ 

Le Tableau 4.9 montre que les résultats sont devenus similaires à ceux trouvés avec la condition où la masse de composite était 50 g et le débit de vapeur d'eau 40 g/h, ce qui correspond aussi à un ratio de 1,6. Les fibres ont maintenue une résistance autour de 80 % et

présentent des surfaces nettes et propres, comme le montrent les images MEB ci-dessus (Figure 4.28 et Figure 4.29).

A titre comparatif et pour encore justifier l'importance de la présence de la vapeur d'eau le Tableau 4.10 présente les essais en pyrolyse réalisées à 500 °C et 2h. Comme discuté précédemment, les images MEB de deux essais différents en pyrolyses (Figure 4.30 et Figure 4.31) montrent que les fibres récupérées présentent des surfaces légèrement attaquées, ce qui fait diminuer les résistances en traction autours de 70 %. Ces résultats de résistance sont proches de ceux obtenus avec la condition en vapo-thermolyse qui a utilisé un ratio masse de vapeur d'eau/ masse composite de 1,1 (voir Tableau 4.8). Cela justifie bien que ce ratio n'est pas adéquat.

	Tableau 4.10 - Essai Pyrolyse T = 500°C, t =2h									
T (°C)	t (h)	Masse composite (g)	Q <sub>H20</sub> (g /h)	Ratio eau/ composite	taux de dégradation r (%)*	Conservation de la résistance à la traction (%)*				
500	2	50	Pv	rolvse	$97.97 \pm 1.40$	$69.04 \pm 2.69$				

\*moyenne sur 3 essais



Figure 4.30 – fibres récupérées (3200x) essai 1 pyrolyse T = 500°C, t = 2h

Figure 4.31 - fibres récupérées (3200x) essai 2 pyrolyse T = 500°C, t = 2h

Le Tableau 4.11 présente un récapitulatif de tous les essais supplémentaires qui ont été réalisés. Ces essais ont permis de mettre en évidence l'importance de la présence de la vapeur d'eau et de déterminer sa quantité optimale.

Essais	Débit vapeur d'eau (g/h)	Masse composite (g)	Ratio eau/ composite	Taux de dégradation (%)	résistance à la traction (%)
Vapo (500°C, 2h)	40	50	1,6	99,52 ± 1,13	82,56 ± 2,35 <b>↑</b>
Vapo (500°C, 2h)	40	70	1,1	$99,94 \pm 0,18$	71,34 ± 2,46 <b>↓</b>
Vapo (500°C, 2h)	56	70	1,6	$99,09 \pm 0,73$	81,38 ±1,42 <b>↑</b>
Pyrolyse (500°C, 2h)	0	50	0	97,97 ± 1,40	69,04 ±2,69 <b>↓</b>

Tableau 4.11 - Résumé essais complémentaires

Le taux de dégradation de la matrice varie très peu dans toutes les conditions testées. Néanmoins, en vapo-thermolyse une légère augmentation de la dégradation est observée par rapport à celle en pyrolyse. En effet, le peu de résidus formés lors de la dégradation de la résine peut être aisément oxydé par la vapeur d'eau. Comme mentionné précédemment, cela peut être expliqué par le fait que le polyamide 6 présente un ratio H/C largement supérieur à 1. La formation de résidus carbonique (char) est donc relativement faible. Ce fait est confirmé en regardant la courbe de perte de masse, Figure 4.32, enregistré pendant le procédé. La dégradation se déroule très rapidement et au bout de 15 min (900 s), 92 % de la matrice est déjà dégradé. Après ce maximum, l'avancement de perte de masse varie très doucement. L'allure de cette courbe est similaire à celle trouvée lors des analyses thermogravimétriques à l'échelle laboratoire (section 3.3.2).



Figure 4.32 – Enregistrement de la perte de masse à l'échelle pilote (500 °C, 2 h, 40 g/h)

Le Tableau 4.11 montre aussi que l'effet de la vapeur d'eau est également important en termes de résistance à la traction. Une quantité d'eau optimale fait augmenter la résistance en traction de 10 % par rapport aux essais en pyrolyse ou avec très peu d'eau. Un ratio masse de vapeur d'eau/masse de composite égale à 2 a été aussi testé afin d'augmenter encore la qualité des fibres. Les fibres récupérées ont présenté une conservation de la résistance à la traction de  $81,32 \% \pm 2,09$ , très similaire à celle obtenue avec un ratio 1,6, ce qui confirme qu'il n'y a pas d'intérêt à utiliser des ratios supérieures à ce dernier. On rappelle qu'une quantité d'eau trop importante (milieu oxydant en excès) risque d'endommager les fibres.

La condition (T = 500 °C, t = 2 h et un ratio masse d'eau/masse de composite = 1,6) permet alors de bien dégrader la matrice PA 6 et d'obtenir des fibres propres et de bonne qualité. Les résultats de ces essais de validation montrent que le procédé de vapo-thermolyse à l'échelle industriel peut conduire à des résultats efficaces en gardant un ratio masse vapeur d'eau/masse de composite de 1,6.



Figure 4.33 – Composite avant traitement thermique (gauche) et fibres de carbone récupérées après la vapo-thermolyse (droite)

#### 4.3.3 Plan d'expériences composite PPS

# 4.3.3.1 Plan d'expériences initial $L_4$ (2<sup>3</sup>)

Afin d'obtenir une première indication du comportement de dégradation du composite PPS à l'échelle pilote un premier plan d'expériences  $L_4$  (2<sup>3</sup>) a été réalisé. Les études à l'échelle laboratoire ont confirmé la grande résistance chimique et thermique du PPS. Les analyses thermogravimétriques ont montré que le PPS se dégrade dans un intervalle entre 400 et 700 °C. Néanmoins, au-dessus de 600 °C les fibres ont présentées un état déjà fortement dégradé. Pour cette raison, les niveaux bas et haut choisis initialement pour la température sont respectivement 500 °C et 600 °C. Les durées du palier isotherme ont été maintenues à 1 et 2h. La masse de composite introduite dans le four était 30 g et les débits de vapeur d'eau testés initialement ont été 60 g/h (niveau bas) et 90 g/h (niveau haut), ce qui représente un ratio masse vapeur d'eau/masse de composite de 4 et 6, respectivement. Comme déterminé pour le PA 6, le débit d'azote a été maintenue à 10 L/min.

Le composite PPS présente 45 % en masse de résine et est aussi fabriqué avec les fibres de carbone T700SC. De même que pour le composite PA 6, les expériences ont pour objectif de déterminer la condition qui permet une meilleure dégradation de la matrice, en préservant le plus possible les propriétés mécaniques des fibres. Le Tableau 4.12 présente les résultats pour ce premier plan d'expériences. Les essais ont été répétés au moins deux fois.

Essai	Τ	t	Q <sub>mH2O</sub>	taux de dégradation de la matrice r (%)	Conservation de la résistance à la traction (%)
1	1	1	1	$29,80 \pm 2,55$	91,76
2	1	2	2	$58,74 \pm 4,13$	89,16
3	2	1	2	$77,21 \pm 1,12$	47,93
4	2	2	1	$133,86 \pm 4,37$	51,99

Tableau 4.12 - Table L4 – plan d'expériences initial pour le composite PPS

Les essais confirment encore la résistance thermique du PPS, car le taux de dégradation moyen reste autours de 75 %. Les écarts de reproductibilité sont assez importants, ce qui montre que le PPS ne se dégrade pas de manière homogène. Plusieurs facteurs sont incontrôlables par l'expérimentateur et peuvent influencer le taux de dégradation de ce polymère. Par exemple, la répartition des composites à l'intérieur du four et le contact de ces derniers avec la vapeur d'eau modifie localement, suivant les cas, l'efficacité des transferts thermiques et de matières.

Les fibres récupérées après ces essais restent collées les unes aux autres et il est difficile de les séparer, ce qui complique la réalisation des tests mécaniques de traction. L'analyse graphique des effets et de la variance a été réalisée uniquement sur la réponse du taux de dégradation de la résine. Toutefois, les tests mécaniques ont été effectués au moins sur une série d'essais pour avoir une indication des propriétés en traction des fibres obtenues

Les images MEB, Figure 4.34 et Figure 4.35, montrent qu'il reste encore beaucoup de résine sur les fibres issues des deux premiers essais. La résistance mesurée n'est donc pas indicative de celle de la fibre.

Comme observé dans les essais précédents avec le composite PA 6 à 600°C, les surfaces des fibres obtenues avec les conditions des essais 3 et 4 sont aussi fortement attaquées, ce qui justifie les faibles valeurs de résistance trouvées (Figure 4.36 et Figure 4.37).



Figure 4.34 - essai 1 (T = 500°C, t = 1h,  $Q_{H2O}$ = 60 g.h<sup>-1</sup>) r = 29,8 %



Figure 4.36 - essai 3 (T = 600°C, t = 1h,  $Q_{H2O}$ = 90 g.h<sup>-1</sup>) r = 77,21 %



Figure 4.35 - essai 2 (T = 500°C, t = 2h,  $Q_{H2O}$ = 90 g.h<sup>-1</sup>) r = 58,74 %



Figure 4.37 - essai 4 (T = 600°C, t = 2h,  $Q_{H2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 29,8 %



#### 1. Analyse graphique des effets – plan d'expériences initial L4

Figure 4.38 - Graphique des effets des facteurs sur le taux de dégradation de la résine PPS – Plan d'expériences initial L4

Le Tableau 4.12 et le graphique des effets ci-dessus montrent que le taux de dégradation du composite PPS a considérablement augmenté quand la température passe de 500 à 600°C. L'effet de la durée du palier est aussi important. En effet, au contraire du polyamide 6, le ratio H/C du polysulfure de phénylène est inférieur à 1, ce qui indique une formation significative de résidus carboniques. Une durée longue du palier isotherme peut augmenter la dégradation de la résine ainsi que favoriser l'élimination de ces résidus. L'effet de la vapeur d'eau est moins important. Bien que la vapeur d'eau contribue aussi pour oxyder le char et augmenter le taux de dégradation de la résine, une quantité trop importante peut endommager les fibres et aussi changer le profil de température en diminuant les transferts thermiques, induisant le refroidissent du four de quelques degrés. Cependant, les écarts entre les deux débits essayés ne sont pas très significatifs si on considère que, lors de la répétition des essais, la dégradation du PPS n'a pas été homogène et les résultats ont beaucoup variés.

#### 2. Analyse de la variance - Plan d'expériences initial L4

L'analyse de la variance a confirmé les résultats des graphiques des effets. Les trois facteurs étudiés sont significatifs dans le modèle. La température est le paramètre qui a le plus d'effet (coefficient 30,63), suivi de la durée du palier isotherme (coefficient 21,40).

Cependant, le débit de vapeur d'eau a une signification statistique moins importante. L'effet réel de la vapeur d'eau peut être caché par celui de la température ainsi que de la durée du palier isotherme, les deux ayant des coefficients assez importants dans les conditions testées.

Taux de dégradation de la matrice						
	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F		
Modèle	3	11552,04	3850,68	152,72		
Résidus	4	100,85	25,21	Prob > F		
Total	7	11652,89		0,0001*		
R carré		0,99				
Estimation des coefficients						
	Coefficients	Erreur standard	t ratio	Prob > t		
Constante	74,90	1,77	42,19	<,0001*		
Température	30,63	1,77	17,25	<,0001*		
Durée du palier	21,39	1,77	12,05	0,0003*		
Débit d'eau	-6,93	1,77	-3,90	0,0175*		

Tableau 4.13 – Analyse de la variance (plan initial L4 - composite PPS)

\*Significatif (seuil de signification : 0,05)

## 4.3.3.2 Plan d'expériences affiné $L_4(2^3)$

Le premier plan d'expériences réalisé a montré que les 4 conditions essayées ne sont pas appropriées en termes de traitement thermique. Soit ces conditions dégradent très peu la résine, soit les fibres récupérées sont fortement endommagées. Afin d'améliorer le procédé de dégradation de la matrice, un autre plan d'expériences a été réalisés avec des conditions intermédiaires. Les températures testées ont été ajustées à 550°C et 575°C. Les niveaux du débit de vapeur d'eau ont été diminués à 45 et 60 g/h. Les durées du palier isotherme ont été conservées à 1 et 2 h. Les résultats de ce nouveau plan d'expériences sont présentés dans le Tableau 4.14 ci-dessous.

Essai	Т	t	Q <sub>mH2O</sub>	taux de dégradation de la matrice r (%)	Conservation de la résistance à la traction (%)
1	1	1	1	$41,27 \pm 2,17$	77,26
2	1	2	2	$63,27 \pm 1,07$	59,15
3	2	1	2	$50,49 \pm 1,45$	55,13
4	2	2	1	$67,\!69 \pm 1,\!04$	51,58
masse com	posite =	30 g	ratio mas	sse d'eau/masse composite =	3 (45g/h) et 4 (60 g/h)

Tableau 4.14 – Table L4 – plan d'expériences affiné pour le composite PPS

Une augmentation du taux de dégradation est observée, si on compare avec les deux premières conditions, réalisées à 500°C lors du plan d'expériences précédent (voir Tableau 4.12 – plan d'expériences initial). Cependant, la dégradation complète de la matrice est loin d'être atteinte. En effet, il a été remarqué à la fin des essais et aussi sur les images MEB (Figure 4.39) que le processus de dégradation du composite PPS se fait d'une manière hétérogène. Certaines zones présentent des fibres propres et d'autres montrent que la couche de résine est toujours présente. Ceci s'explique de nouveau par le caractère résistant de cette résine, donc d'autant plus sensible aux hétérogénéités au sein du réacteur : les processus sont plus lents et plus difficiles. Les tests mécaniques ont été réalisés sur les fibres qui semblent être dépourvues de résine et donc plus facile à séparer. Néanmoins, la fiabilité de ces résultats n'est pas toujours garantie, car il est difficile de distinguer ces deux zones et réaliser la même sélection des fibres dans tous les échantillons.



Figure 4.39 - image MEB des fibres récupérées du composite PPS : gauche – les deux zones (résine et fibres) ; droite – agrandissement de la zone carrée (fibres propres)

## 1. Analyse graphique des effets – plan d'expériences affiné L<sub>4</sub>

Les Figure 4.40 et Figure 4.41 montrent les influences des paramètres sur chaque réponse, calculées à partir des résultats de chaque essai du Tableau 4.14.



Figure 4.40 - Graphique des effets des facteurs sur le taux de dégradation de la résine PPS – Plan d'expériences affiné L4

Bien que les niveaux de températures soient très proches (25°C d'écart), une différence du taux de dégradation d'environ 7 % est observée. D'après les graphiques des effets, la durée du palier est le facteur qui présente le plus d'influence sur le taux de dégradation (voir Figure 4.40). Une durée longue de 2 h amène à une augmentation de 20 % dans la dégradation du composite. Un intervalle plus petit entre les niveaux de débits ne fait pas remarquer une influence importante de ce facteur par rapport aux autres. L'analyse de la variance avec le modèle de taux de dégradation et la contribution de chaque facteur sera présentée dans la section suivante.

En termes de résistance à la traction, les trois facteurs ont une influence négative. En effet, l'augmentation du taux de dégradation fait diminuer la quantité de résine et par conséquence la résistance à la traction des fibres.



Figure 4.41 - Graphique des effets des facteurs sur la conservation de la résistance à la traction PPS – Plan d'expériences affiné L4

Les fibres récupérées après chaque condition du Tableau 4.14 ont été également examinées au MEB (Figure 4.42 à Figure 4.47). Les fibres issues du premier essai ont encore présenté une quantité de résine importante. La couche de résine trouvée entre les surfaces des fibres peut expliquer le fait que la résistance à la traction soit bien plus supérieure avec cette première condition. De plus, dans les autres trois conditions (essai 2, 3 et 4), les fibres ont été endommagées. Dans l'essai 2, les surfaces des fibres ont été légèrement abimées et des micro-trous sont aperçus. Cependant, des trous sévères sont observés sur celles obtenues de l'essai 3 et 4 à 575 °C, ce qui justifie la forte réduction des propriétés mécaniques.

Les résultats de ce plan d'expériences et les images MEB (Figure 4.42 à Figure 4.47) permettent de conclure que la condition de l'essai 2 (550 °C, 2 h, 60 g/h) est celle qui a présenté le meilleur résultat en termes de dégradation et de résistance à la traction.



Figure 4.42 - essai 1 - 55x (T = 550°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 45 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 41,27 %



Figure 4.44 - essai 2 - 1600x (T = 550°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 60$  g.h<sup>-1</sup>) r = 63,27 %



Figure 4.46 - essai 3 - 1600x (T = 575°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 50,49 %



Figure 4.43 - essai 1 - 3200x (T = 550°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 45 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 41,27 %



Figure 4.45 - essai 2 - 3200x (T = 550°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 63,27 %



Figure 4.47 - essai 4 - 1600x (T = 575°C, t = 2h,  $Q_{mH2O} = 45 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 67,69 %

#### 2. Analyse da la variance – plan d'expériences affiné $L_4$

L'analyse de variance n'a été réalisée que sur la réponse du taux de dégradation de la matrice. Les fibres, surtout celles de l'essai 1, sont difficiles à séparer, ce qui rend difficile la répétition des tests mécaniques.

Taux de dégradation de la matrice							
	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F			
Modèle	3	873,00	291,00	129,35			
Résidus	4	8,99	2,25	Prob > F			
Total	7	881,99		0,0002*			
R carré		0,99					
Estimation des coefficients							
	Coefficients	Erreur standard	t ratio	Prob > t			
Constante	55,67	0,53	104,99	<,0001*			
Température	3,41	0,53	6,43	0,0030*			
Durée du palier	9,8	0,53	18,48	<,0001*			
Débit d'eau	1,2	0,53	2,26	0,0864			

Tableau 4.15 – Analyse de la variance (plan affiné L4 - composite PPS)

\*Significatif (seuil de signification : 0,05)

Le modèle est bien significatif car sa probabilité critique (0,0002) est bien inférieure au seuil de signification. Il représente 99 % des valeurs expérimentales. L'influence de la température et de la durée du palier isotherme a été indiquée comme significative. Comme déjà observé dans le graphique des effets (Figure 4.40), la durée du palier a un effet presque 3 fois plus important que la température. La Figure 4.48 ci-dessous présente les thermogrammes obtenus à l'échelle pilote, pour les essais 1 et 2, lors du dernier plan d'expériences. Ils permettent de vérifier l'augmentation de la perte de masse avec le changement de la durée du palier de 1 à 2 h. Il est aussi observé que le composite continue à se décomposer pendant le refroidissement du four. Cela justifie l'introduction de la vapeur d'eau durant 2 h, même quand on travaille avec un palier isotherme de 1h. En effet, les faibles débits de vapeur d'eau font augmenter son temps de séjour dans le four et la dégradation de résidus carboniques a lieu aussi lors de la descente de température (YE, 2012).



Figure 4.48 – Enregistrement de la perte de masse à l'échelle pilote des essais 1 et 2 du plan d'expériences affinée L4

Le Tableau 4.15 de l'analyse de la variance montre aussi que l'effet de la vapeur d'eau n'est pas statistiquement significatif. Le vrai effet de ce paramètre sera testé dans la section suivante, en faisant varier les quantités de vapeur d'eau et en conservant toujours la même température et durée du palier.

#### 4.3.3.3 Essais supplémentaires

Les deux plans d'expériences réalisés ont confirmé la résistance thermochimique du PPS à la dégradation par vapo-thermolyse. Ils ont montré que le PPS se dégrade de manière hétérogène (importance du rôle des réactions de surface solide-gaz) et la quantité de résine non dégradée reste non-négligeable. Une température de 500 °C amène à un taux de dégradation très faible et des températures au dessus de 575 °C ont provoqué des endommagements conséquents des fibres qui se traduisent par l'observation de trous importants.

L'effet de la vapeur d'eau n'a pas pu être différencié des autres paramètres, lors des analyses de la variance, car la température et la durée du palier ont beaucoup d'influence et ont masqué l'effet de ce paramètre. Des essais supplémentaires ont été effectués avec l'objectif de vérifier l'influence de la présence de la vapeur d'eau.
Les expériences ont été alors réalisées toujours à une température de 550 °C et une durée du palier isotherme de 2 h, en essayant trois ratios masse vapeur d'eau/masse de composite différents : 4, 5 et 6. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.16. Les essais ont été répétés au minimum trois fois.

Essais vapo- thermolyse	Débit vapeur d'eau (g/h)	Masse composite (g)	Ratio eau/ composite	Taux de dégradation (%)	résistance à la traction (%)
Condition 1 (550°C, 2h)	60	30	4	63,12 ± 2,31	57,27 ± 2,03
Condition 2 (550°C, 2h)	75	30	5	$76,42 \pm 4,74$	60,26 ± 1,31
Condition 3 (550°C, 2h)	60	20	6	79,74 ± 3,01	69,70 ± 3,05

Tableau 4.16 - Essais supplémentaires composite PPS

La première configuration expérimentale testée est égale à celle de l'essai 2 du dernier plan d'expériences. Les essais supplémentaires réalisés avec cette condition ont conduit à des réponses similaires en termes de taux de dégradation et de résistance à la traction, ce qui confirment les résultats du plan affiné  $L_4$  (section 4.3.3.2).

Néanmoins, la condition 2 avec un ratio masse vapeur d'eau/masse de composite de 5 a produit une considérable augmentation du taux de dégradation. Ceci met en évidence que la vapeur d'eau a aussi un effet dans la dégradation de la matrice et des résidus carboniques, avec une longue durée du palier isotherme. Cependant, les résultats de résistance à la traction des fibres n'ont pas beaucoup évolués.

La condition 3, avec une masse de composite plus petite et un ratio eau/composite égale à 6, a encore augmenté le taux de dégradation et les fibres récupérées ont présenté des résistances à la traction autours de 70 %, supérieures à celles observées avec les deux autres conditions.

Les images obtenues au MEB permettent de confirmer ces résultats de résistance. Les fibres semblent être moins endommagées lorsque le ratio masse vapeur d'eau/masse de composite augmente. Les trous observés à la surface des fibres sont bien plus présents et de tailles remarquables avec les ratios 4 et 5, ce qui implique une réduction des propriétés mécaniques des fibres. Quelques fibres qui ne sont pas du tout attaquées ont été également observées.

Les Figure 4.49 à Figure 4.54 montrent les analyses MEB de l'état de surface des fibres récupérées. D'autres images MEB sont aussi présentées dans l'annexe VII.



Figure 4.49 - Condition 1 - 1600xT = 550°C, t = 2 h, ratio eau/composite = 4



Figure 4.51 - Condition 2 - 1600xT = 550°C, t = 2 h, ratio eau/composite = 5



Figure 4.53 - Condition 3 - 1600xT = 550°C, t = 2 h, ratio eau/composite = 6



Figure 4.50 - Condition 1 - 3200xT = 550°C, t = 2 h, ratio eau/composite = 4



Figure 4.52 -Condition 2 - 3200xT = 550°C, t = 2 h, ratio eau/composite = 5



Figure 4.54 - Condition 3 - 3200xT = 550°C, t = 2 h, ratio eau/composite = 6

Des essais en pyrolyse ont été également effectués pour le composite PPS. Comme il a déjà été observé pour le composite PA 6, les fibres issues de la pyrolyse du composite PPS ont un aspect plus abimé que celles de la vapo-thermolyse, avec les mêmes conditions (550 °C, 2 h). La conservation de la résistance à la traction de ces fibres n'est que de 52,94 %. Les Figure 4.55 et Figure 4.56 présentent l'état des fibres récupérées à la fin des essais en pyrolyse.



Figure 4.55 – Pyrolyse 1600x T = 550° C, t = 2h



Figure 4.56 - Pyrolyse 3200x T = 550° C, t = 2h

Bien que la vapo-thermolyse amène des avantages importants en termes de dégradation de la matrice et conservation de la résistance, elle ne s'avère pas être de la meilleure efficacité pour le traitement des composites PPS. La résine PPS, très résistante, est difficile à se dégrader, pour les raisons déjà expliquées précédemment, et les fibres récupérées ne maintiennent que 70 % de leur résistance à la traction initiale.

#### 4.4 ESSAIS DE MELANGES DE COMPOSITES

Quelques essais ont été réalisés avec un mélange de composites afin de vérifier l'efficacité du traitement par vapo-thermolyse de composites renforcés à fibres de carbone ainsi que son application en termes industriels. Ces essais consistent à introduire des composites thermodurcissables et thermoplastiques en mélange dans le four pour leur valorisation. Ces mélanges ont été préparés en prenant des échantillons de cinq composites avec différents types de matrices et de fibres de carbone, à savoir : des thermoplastiques PA 6 et PPS, des thermodurcissables RTM6 et Sikadur 30 ; enfin le composite M21 constitué d'une matrice thermodurcissables renforcés par des agents thermoplastiques.

Le Tableau 4.17 ci-dessous décrit : la quantité de chaque composite utilisée dans le mélange ; le pourcentage massique en résine et le type de fibre de carbone présent dans chacun de ces composites.

Composite	Type de résine	Fibre de carbone	Masse composite utilisée (g)	Taux massique de résine (%)	Masse de résine (g)
PA 6	Thermoplastique	T700SC	8,5	42,5	3,61
PPS	Thermoplastique	T700SC	8,5	45,0	3,83
M21	Thermodurcissable/ Thermoplastique	T700GC	8,5	35,0	2,98
Sikadur 30	Thermodurcissable	T700SC	8,5	20,0	1,70
RTM6	Thermodurcissable	IMS60	8,5	35,0	2,55
Total			42,5		15,09

Tableau 4.17 – Composition du mélange de composites

Les conditions appliquées à ces essais ont été choisies en se basant sur les analyses thermogravimétriques à l'échelle laboratoire (Chapitre 3 - section 3.3.2) et également sur les conditions opératoires optimales déterminées à l'échelle pilote, au cours de cette étude pour les thermoplastiques et dans les travaux menés par Sheng Yin Ye (2012) pour les thermodurcissables. Les conditions opératoires appropriées à chaque composite sont rappelées dans le Tableau 4.18. Le composite M21 qui a été aussi utilisé dans les mélanges n'a pas été étudié à l'échelle pilote. Néanmoins l'étude thermogravimétrique réalisée à l'échelle laboratoire a montré qui il se dégrade entre 310 et 550°C et a un comportement de dégradation similaire au RTM6.

Paramètres opératoires	Composite RTM6 *	Composite Sikadur 30 *	Composite PA 6	Composite PPS	Composite M21**
Masse composite (g)	100	100	50	20	0,02
Température (°C)	500	500	500	550	310 - 550
Durée isotherme (h)	2	2	2	2	1
Débit de l'azote (L/min)	10	10	10	10	0,042
Débit vapeur d'eau (g/h)	≤175	$\leq 60$	40	60	0,045
Durée de l'introduction vapeur d'eau (h)	2	2	2	2	1
Ratio masse vapeur d'eau/ masse composite	≤ 3,5	≤1,2	1,6	6	2,25

Tableau 4.18 – Conditions opératoires optimales du procédé de vapo-thermolyse

\*composites thermodurcissables étudiés par Sheng Yin Ye (2012) – échelle pilote

\*\* composite étudié que à l'échelle laboratoire

Il est observé que presque tous les composites étudiés se dégradent bien à 500°C, à l'exception du PPS. Une durée du palier isotherme de 2 h a été la plus adéquate dans tous les traitements. Le paramètre qui varie le plus, parmi les composites étudiés, est la quantité de vapeur d'eau, c'est-à-dire le ratio masse d'eau/masse de composite. Ce ratio peut varier de 1,2 jusqu'à 6. Il est aussi remarquable sur le Tableau 4.18 que la masse de composites introduite a été bien supérieure pour les composites thermodurcissables. En effet, les composites thermoplastiques étudiés sont très fins en épaisseur et ont donc un masse volumique beaucoup plus faible que celle des thermodurcissables, ce qui fait qu'ils occupent un volume important dans le creuset.

A partir des résultats du Tableau 4.18, la condition adoptée pour réaliser les essais avec les mélanges de composites est la suivante : T = 500°C, t = 2 h et un ratio masse vapeur d'eau/masse de composite = 2. On rappelle que pour chaque essai une quantité de 42,5 g de composites a été introduite dans le four, ce qui amène à l'introduction d'un débit de vapeur d'eau de 42,5 g/h.

Trois essais ont été réalisés et la condition expérimentale choisie a abouti à un taux de dégradation moyen de 97,76 %. Néanmoins, l'écart type des trois essais a été de 4,96 %. Cet écart, significatif, représente bien l'hétérogénéité de l'échantillon, en sachant aussi que chaque composite a un comportement de dégradation thermique différente. Etant donné que le traitement thermique se fait sur un mélange, la perte de masse calculée est globale et ne peut être relative à chaque résine.

Les fibres issues de ces essais ont été aussi examinées au MEB. La majorité des fibres semblent être propres et il est aussi possible de les identifier. En effet, les stries présentes à la surface différencient bien les fibres IMS 60 des T700SC (Figure 4.57 à Figure 4.60). A titre comparatif, les images MEB des fibres vierges sont présentées dans l'annexe VIII.



Figure 4.57 - Fibres IMS60 propres issues du mélange des composites – 3200X



Figure 4.59 - Fibres T700SC propres issues du mélange des composites – 3200X



Figure 4.58 - Fibres IMS60 propres issues du mélange des composites – 6400X



Figure 4.60 - Fibres T700SC propres issues du mélange des composites – 6400X

Cependant, des traces de résines et des résidus ont été trouvées sur la surface de quelques fibres. Les Figure 4.61 à Figure 4.64 montrent les images MEB de deux zones différentes du mélange, où ces résidus ont été observés. Ces images permettent de constater que la dégradation n'a pas été complète pour l'ensemble du mélange de composites, ce qui justifie le taux de dégradation autours de 97 %. Néanmoins, ce résultat peut déjà être considéré comme très satisfaisant.



Figure 4.61 - Fibres issues du mélange des composites – 1600X - zone A



Figure 4.63 - Fibres issues du mélange des composites – 1600X - zone B



Figure 4.62 - Fibres issues du mélange des composites – 6400X – zone A



Figure 4.64 - Fibres issues du mélange des composites – 12800X – zone B

Des fibres avec une surface endommagée ont été également aperçues lors des Analyses MEB (voir Figure 4.65 et Figure 4.66). L'état de surface de ces fibres est semblable à celui des fibres obtenues pendant les expériences réalisées avec le composite PPS dans la section précédente (section 4.3.3 plan d'expériences - composite PPS).

Afin de vérifier si ces fibres sont vraisemblablement issues du composite PPS, un autre essai de mélange comprenant tous les composites précédents sauf le PPS a été effectué. Ce nouvel essai a produit un taux de dégradation de 100,44 %. Cette dégradation complète des résines a été confirmée par les images MEB, où les fibres récupérées semblent être propres, sans résine. Aucune indication d'endommagement des fibres n'a été constatée au MEB. Les images des fibres récupérées de cet essai de mélange, sans le composite PPS, sont présentées dans l'annexe IX.



Figure 4.65 – Fibres endommagées issues du mélange - 1600x



Figure 4.66 – Fibres endommagées issues du mélange - 3200x

Les propriétés mécaniques en traction des fibres récupérées après le traitement par vapothermolyse de ce deux type de mélanges ont été aussi déterminées. Le Tableau 4.19 présente les résultats de la résistance à la traction de ces fibres (tests sur monofilaments).

	Fibres Recyclées (Mélange complet)	Fibres Recyclées (Mélange sans PPS)	Fibres vierges T700SC	Fibres vierges IMS60*	
Résistance à la traction (MPa)	3369,49 ± 710	3609,76 ± 706	4946,21	4092	
	(				-

Tableau 4.19 – Résistance à la traction des fibres issues des mélanges de composites

\*thèse Sheng Yin Ye (2012)

Les fibres issues du mélange sans le composite PPS sont légèrement plus résistantes que celles récupérées du mélange complet. Néanmoins, ces résultats sont donnés uniquement à titre indicatif car le mélange est composé de composites avec différents types de fibres de carbone et donc différentes résistances à la traction. Il est donc difficile de garantir que la prise des monofilaments des fibres soit faite de manière homogène pour tous les échantillons testés. Les écarts relativement importants peuvent aussi justifier la variabilité du type des fibres et ne signifie pas qu'il s'agit de fibres dégradées.

Les résultats obtenus avec ces essais sur le traitement des mélanges de composites prouvent que, sous certaines conditions qui restent à optimiser, la vapo-thermolyse peut être appliquée à l'échelle industrielle afin de pouvoir valoriser, en même temps, plusieurs types de déchets de composites renforcés de fibres de carbone. Néanmoins, et parce que ces premiers résultats sont très encourageants, une étude plus approfondie devra être menée pour bien mettre en place le procédé de vapo-thermolyse dans des conditions du traitement de mélanges de composites.

### 4.5 MISE EN ŒUVRE DES FIBRES RECYCLEES DANS DES NOUVEAUX COMPOSITES

Un autre composite thermodurcissable, non utilisé dans les mélanges, élaboré à partir de fibres de carbone AS4C et d'une résine époxyde Sicomin SR1710 a aussi été traité par vapothermolyse à l'échelle pilote, lors des études réalisées par Sheng Yin YE (2012). Les conditions optimales ont amené à un taux de dégradation de la résine évalué à 99 % (T =  $500^{\circ}$ C, t = 2 h, ratio masse vapeur d'eau/masse composite = 1,8).

D'après les essais de traction sur monofilaments, les fibres récupérées conservent plus de 90 % de leur résistance à la traction initiale. Différents lots de fibres ont été caractérisés afin qu'ils soient utilisés pour la formulation de nouveaux composites.

M. Boulanghien (2014) a étudié la mise en œuvre de ces fibres recyclées dans une matrice thermoplastique PA-6,6 (Polyamide 6,6, nom commercial Latamid 66). La mise en œuvre de ces composites peut se décomposer en deux phases : l'extrusion de granulés thermoplastiques renforcés suivie de l'injection de ces granulés. Pour cela, une extrudeuse LabTech Engineering (en partenariat avec l'université de Pau – IPREM EPCP) et une presse à injecter DK-Codim ont été utilisées. Les fibres de carbone AS4C ont été introduites à un taux massique d'environ 10 %.

Dans le but de situer les performances mécaniques des composites à fibres recyclées par vapo-thermolyse, des composites ont également été mis en œuvre à partir de fibres neuves AS4C au moyen du même protocole expérimental (BOULANGHIEN, 2014). Enfin, un échantillon commercial (Latamid 66 K20/2) a également été injecté avec pour seul but de situer les performances des composites élaborés en laboratoire avec une référence commerciale élaborée à partir de fibres de carbone vierges, bien que leur nature soit inconnue.

Ces trois composites ont été soumis à des essais de traction monotone afin de caractériser leurs propriétés mécaniques de traction. Ces essais ont été réalisés avec une machine de traction monocolonne INSTRON 5942, à température ambiante. Ils permettent de déterminer la résistance à rupture ainsi que le module élastique des éprouvettes testées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.20.

	Composite Fibres recyclées/PA 6,6	Composite Fibres vierges/PA 6,6	Composite Commercial (Latamid 66 K20/2)
Résistance à la Rupture (MPa)*	$136 \pm 2$	141 ± 5	$142 \pm 6$
Module Elastique (GPa)*	8,4 ± 0,2	8,9 ± 0,2	8,9 ± 0,5

Tableau 4.20 - Propriétés en traction des composites (BOULANGHIEN, 2014)

\*résultats normalisées à un taux massique de fibres de 10 %

Les courbes de contraintes-déformation obtenues sont montrées dans la Figure 4.67, ci-dessous. Les propriétés mécaniques des composites fabriqués avec des fibres recyclées sont très similaires à celles des composites renforcés avec des fibres neuves, et également très proches de celles du composite commercial. Ces résultats permettent de conclure que les fibres de carbone recyclées peuvent être utilisées avec succès pour la formulation de nouveaux composites thermoplastiques.



Figure 4.67 – Courbes contraintes – déformation des composites à fibres recyclés, fibres neuves et de grade commercial

#### 4.6 CONCLUSIONS

La réalisation des plans d'expériences à l'échelle pilote a permis d'étudier les influences de plusieurs paramètres du procédé de vapo-thermolyse dans le traitement des composites renforcés à fibres de carbone. Cette étude avait pour objectif de déterminer les conditions opératoires conduisant à une bonne dégradation de la matrice polymère en conservant la qualité des fibres de carbone. Pour cela, les expériences ont été réalisées en jouant sur trois principaux paramètres du procédé : la température, la durée du palier isotherme et la quantité de vapeur d'eau.

Le Tableau 4.21 présente en résumé les conditions opératoires qui ont donné les meilleurs résultats pour ces deux composites.

Paramètres opératoires	Température (°C)	Durée du palier (h)	Ratio eau/ Taux de composite dégradation (%		Conservation de la résistance à la traction (%)			
Composite PA6	500	2	1,6	99	82			
Composite PPS	550	2	6	80	70			
L'intérieur du four est balayé avec azote à 10 L/min								

Tableau 4.21 – Résumé des conditions opératoires du procédé de vapo-thermolyse

L'effet de la température a été observé sur tous les plans d'expériences réalisés. Elle joue un rôle essentiel sur la dégradation de la résine. Néanmoins, une exposition prolongée des fibres à des températures trop élevées conduit à un endommagement des fibres et donc une réduction de leurs résistances à la traction.

Une durée longue de 2h du palier isotherme produit aussi une augmentation du taux de dégradation. Ce résultat est remarqué surtout dans les composites où la formation des résidus carboniques est relativement importante, comme le cas du PPS qui présente un ratio H/C inférieur à 1.

Le ratio de la vapeur d'eau a aussi une influence importante sur le taux de dégradation de la matrice et sur la résistance à la traction des fibres récupérées, où les résultats sont supérieurs aux essais en pyrolyse. L'effet de la vapeur d'eau a été notamment bien mis en évidence lors des essais supplémentaires, où des quantités variables de vapeur d'eau ont été utilisées, en conservant toujours la même température et durée du palier isotherme. Cette influence de la vapeur d'eau est bien constatée dans le traitement des deux composites thermoplastiques étudiés, PA 6 et PPS.

De manière générale, les fibres récupérées après la vapo-thermolyse du composite PA 6 montrent un aspect propre, régulière et similaire. Le taux de dégradation de la résine a été évalué à 99 % et les fibres conservent plus de 80 % de leur résistance à la traction. Bien que la vapo-thermolyse amène des avantages importants, le composite PPS est très difficile à dégrader. Le taux de dégradation n'est que d'environ 80% et les fibres obtenues ne maintiennent que 70 % de leurs propriétés mécaniques. Ce résultats est tout particulièrement intéressant car il montre bien l'importance et la nécessité de la réalisation des études pilote pour définir les conditions optimum de fonctionnement industriel suivant la variabilité des compositions structurales et chimiques des composites.

Les résultats obtenus avec les essais de vapo-thermolyse sur des mélanges de composites, ainsi que l'étude de mise en œuvre des fibres recyclées pour la formulation de nouveaux composites, mettent en évidence l'intérêt indéniable de la vapo-thermolyse comme nouvelle filière industrielle :

- pour le traitement des matériaux composites usagés, formulés à partir des résines thermodurcissables et thermoplastiques étudiées et couramment utilisées ;
- la valorisation des fibres de carbone associées.

Néanmoins, afin de pouvoir généraliser ces résultats, il serait intéressant d'élargir encore au-delà la gamme (ex : PEEK, PEI, vinylesters, etc.).

#### 4.7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BOULANGHIEN M., Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse, *thèse*, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, France, 2014.

CHAUVEAU J-C., CHASSAING J-P., Introduction à la Méthode des Plans d'Expériences par la Méthode de Taguchi, C.N.E.D Génie Electrotechnique – Compléments au Cours d'Asservissement, pp. 1-43, 1994.

GOUPY J., Les Plans d'Expériences, Revue MODULAD, vol 34, pp. 1-43, France, 2006.

JONQUIERE F., Les plans d'expériences par la Méthode Taguchi, *Sciences et Techniques Industrielles*, France, 2014.

KALITKO V. A., Steam-thermal recycling of tire shreds: Calculation of the rate of explosion-proof feed of steam, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol. 81(4), pp. 781–786, 2008.

PIMENTA S., PINHO S., The effect of recycling on the mechanical reponse of carbon fibres and their composites, Composites Structures, vol 94, pp. 3669-3684, 2012.

SABRE R., Plan experiences – Méthode de Taguchi, *Techniques de l'ingénieur – Génie industriel alimentaire*, (F 1 006), pp. 1-15, 2007.

VIVIER S., Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électroniques modélisés par éléments finis, *thèse*, Ecole Centrale de Lille et Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 2002.

YE S. Y., Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse, *thèse*, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2012.

# Chapitre 5

## Caractérisation des sortants du procédé de vapothermolyse et bilan de matière

#### Sommaire

5.1	INT	RODUCTION	151
5.2	CAR	ACTERISATION DU SOLIDE (fibres de carbone)	152
5.2	2.1	Microanalyse X (EDS – spectrométrie à dispersion d'énergie)	152
	5.2.1	1.1 Principe de l'analyse	
	5.2.1	1.2 Résultats	152
5.2	2.2	ICP-OES (spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif)	155
	5.2.2	2.1 Principe de l'analyse	155
	5.2.2	2.2 Résultats	155
5.2	2.3	Analyses élémentaires CHSNS/0	157
	5.2.3	3.1 Principe de l'analyse	157
	5.2.3	3.2 Résultats	158
5.3	CAR	ACTERISATION DES GAZ	160
5.3	8.1	Principe de l'analyse µ – GC	160
5.3	3.2	Gaz issus de la vapo-thermolyse du composite PA6	160
5.3	3.3	Gaz issus de la vapo-thermolyse du composite PPS	
5.4	CAR	ACTERISATION DES LIQUIDES	
5.4	.1	Principe de l'analyse par GC-MS	
5.4	.2	Principe de l'analyse Karl Fischer	
5.4	.3	Liquide récupéré de la vapo-thermolyse du composite PA6	
5.4	.4	Liquide récupéré de la vapo-thermolyse du composite PPS	
5.5	BILA	AN DE MATIERE	
5.6	CON	ICLUSIONS	
5.7	REF	ERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

#### 5.1 INTRODUCTION

Ce chapitre porte sur les caractérisations des sortants du procédé de vapo-thermolyse et la réalisation d'un bilan de matière global sur l'ensemble de ce procédé. Ces caractérisations ont été réalisées sur le solide (fibres de carbone), gaz et liquides obtenus à la fin du traitement thermique.

Les traces de résidus observées à la surface des fibres récupérées, lors des analyses MEB, ont été analysées par microanalyse X et par ICP-OES afin de les identifier. Des analyses élémentaires CHNS/O ont été également réalisées pour les caractérisations de la composition des fibres de carbone.

Les gaz sortants de la chambre réactionnelle passent au travers d'un condenseur qui permet de condenser l'eau et les gaz lourds. Le liquide récupéré en fin d'expérience est alors analysé par GC-MS. La phase gazeuse non-condensable est analysée en continu par un micro-GC couplé au four pilote PRITherm.

Finalement, un bilan matière a été établi en prenant comme base les résultats de ces caractérisations, et les mesures de masse effectuées au cours des essais de vapo-thermolyse.

#### **5.2 CARACTERISATION DU SOLIDE (fibres de carbone)**

La caractérisation des fibres de carbone a été d'abord réalisée par microanalyse X et ICP-OES dans le but d'identifier les résidus trouvés à la surface des fibres. Ensuite, les fibres ont été caractérisées par l'analyse élémentaire CHNS/O. La composition des fibres récupérées par le procédé de vapo-thermolyse a été comparée à celle des fibres neuves.

#### 5.2.1 Microanalyse X (EDS – spectrométrie à dispersion d'énergie)

Des dépôts de cristaux ont été observés à la surface des fibres de carbone issues de la vapo-thermolyse, lors des analyses MEBE. Quelques traces des cristaux ont été aussi identifiées dans les fibres neuves. Dans le but de caractériser ces résidus, des microanalyses X ont été effectuées.

#### 5.2.1.1 Principe de l'analyse

La microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage permet la détermination qualitative de la composition chimique de la surface examinée. Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

Les photons émis sont collectés par un détecteur de type EDS (détecteur à dispersion d'énergie). L'intérêt principal des détecteurs EDS est de pouvoir détecter simultanément et très rapidement une large bande en énergie de la fluorescence X émise par de nombreux éléments (Na à U) (BORSCHNECK et al., 2012).

#### 5.2.1.2 Résultats

Les Figure 5.1 et Figure 5.2 montrent le spectre obtenu de la microanalyse X des fibres vierges ainsi que celui pour les fibres issues de l'essai 5, du premier plan d'expériences pour le composite PA6 (voir Chapitre 4 - section 4.3.2.1). Néanmoins, il est observé que les traces de cristaux ne se manifestent que sur certaines fibres.



Figure 5.1 - Microanalyse X des fibres vierges

Le spectre relatif à la microanalyse X des fibres neuves montre que parmi les éléments identifiés se trouvent le O, S et Na. Ils peuvent provenir du procédé de fabrication des fibres de carbone, notamment l'étape de traitement de surface. En effet, lors de cette étape une solution d'acide sulfurique, de soude et de bicarbonate d'ammonium peut être utilisée pour modifier la surface afin d'augmenter l'adhérence des fibres vis-à-vis de la matrice polymère. Les autres éléments observés en plus faible quantité (Al, Cl) sont probablement des composants des agents d'ensimage. La nature de l'ensimage est bien souvent gardée secrète par les fabricants de fibres de carbone. Néanmoins, on sait qu'il est choisi en fonction de la nature de la matrice. Comme exemple, on peut citer les ensimages à base d'oligomères de PEKK (PolyEtherKetoneKetone). Il est obtenu à partir de la synthèse d'un chlorure d'acide avec un composé aromatique en présence d'un solvant chloré et de chlorure d'aluminium comme catalyseur (GIRAUD, 2011).

Quelques traces infimes de résidus ont été également observées dans les fibres récupérées après le traitement thermique des composites par vapo-thermolyse. Les fibres analysées ont été celles issues de l'essai 5 du premier plan d'expériences pour le composite PA6 ( $T = 500^{\circ}C$ , t = 1 h,  $Q_{mH20} = 100$  g/h).



Figure 5.2 – Microanalyse X des fibres issues de la vapo-thermolyse du composite PA6

Les éléments observés sur le spectre à partir des traces de résidus seraient probablement ceux trouvés dans les substances utilisées comme charges. Les charges, ajoutées à un polymère, permettent de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques et d'améliorer l'aspect de surface. Il existe plusieurs types de charges : le carbonate de calcium (CaCO3), le calcaire, le carbonate de calcium-magnésium (MgCO3.CaCO3) et la Silice (SiO2). Par exemple, l'incorporation de silice dans la résine améliore les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité des objets moulés (CARMA, 2004).

L'alumine, les oxydes de zinc, de magnésium, de titane et d'antimoine sont aussi utilisés comme charges sous forme de poudres fines, ce qui peut confirmer le titane (Ti) et le fer (Fe) identifiés sur d'autres parties des fibres de carbone analysées, comme montre la Figure 5.3. Ces métaux sont incorporés dans la matrice afin d'augmenter la conductivité électrique du composite car les polymères sont par nature de très bon isolants (DUBOIS, 1995). Ils permettent d'éviter l'apparition des décharges électrostatique.



Figure 5.3 - Microanalyse X des fibres issues de la vapo-thermolyse du composite PA 6

#### 5.2.2 ICP-OES (spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif)

La microanalyse X a détecté la présence de quelques métaux sur la surface des fibres. Afin de confirmer la présence de ces métaux la technique d'analyse ICP-OES (spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif) a été utilisée.

#### 5.2.2.1 Principe de l'analyse

Cette technique de quantification est basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif. Avant toute analyse, une déminéralisation en milieu acide oxydant est le plus souvent effectuée sur les échantillons solides, car les conditions acides et oxydantes permettent d'éliminer la matrice et de libérer les métaux en solution. Cette procédure diminue extrêmement le temps d'analyse. L'échantillon est ensuite vaporisé dans le cœur d'un plasma d'argon induit, qui peut atteindre des températures de 6000 °C. À une température aussi élevée, toutes les espèces chimiques des substances à analyser subissent une atomisation, une ionisation et une excitation thermique et elles peuvent être détectées et quantifiées avec un spectromètre à émission optique (FRAYRET et al., 2012).

#### 5.2.2.2 Résultats

De la même façon que pour les microanalyses X, les analyses de ICP - OES ont été réalisées sur les fibres vierges et les fibres issues du premier plan d'expériences réalisés pour le composite PA6 (voir Chapitre 4 section 4.3.2.1). Le Tableau 5.1 présente les résultats, en mg/L, pour les fibres vierges et pour les fibres récupérées des essais 2, 5 et 7.

								-							
Essai	Résultats	AI	Pt	Cu	Ca	Si	к	Na	Cr	Fe	Ni	Р	Ti	Mg	total
Fibros Vierges	Moyenne	-	0,072	-	0,367	0,029	-	0,086	0,003	0,03	-	-	-	0,022	0,609
Fibres vierges	Ecart Type	-	0	-	0,04	0,006	-	0,019	0,001	0,005	-	-	-	0,001	-
Essai 2 T=400°C, t =1h,	Moyenne	0,02	0,089	0,004	0,71	0,145	0,21	0,293	0,011	0,16	0,001	0,052	0,013	0,081	1,789
QH2O = 50 g/h r = 93,51 %	Ecart Type	0,002	0,005	0,002	0,028	0,019	0,27	0,33	0	0	0	0,025	0,01	0,015	-
Essai 5 T=500°C, t =1h,	Moyenne	-	0,091	0,01	0,32	0,102	0,029	0,05	0,001	0,027	-	0,012	0,003	0,036	0,681
QH2O =100 g/h r = 96,36 %	Ecart Type	-	0,003	0,008	0,129	0,012	0,018	0,02	0,001	0,014	-	0,004	0,0011	0,017	-
Essai 7 T=600°C, t =30 min,	Moyenne	-	0,053	-	0,151	0,043	-	-	-	0,016	-	-	0,0043	0,02	0,2873
QH2O =100g/h r = 104,19 %	Ecart Type	-	0,006	-	0,022	0,007	-	-	-	0,004	-	-	0,0015	0,0005	-

Tableau 1.1 – Résultats des Analyses ICP – OES (en mg/L)

moyenne sur trois échantillons

Les métaux identifiés pendant les microanalyses X ont été aussi constatés lors des analyses ICP-OES. Il est aussi observé que dans l'essai 2, avec les fibres issues de la vapothermolyse, les concentrations des métaux sont plus élevées. Cela peut être justifié car la dégradation de la résine n'a pas été complète. D'autre part, les concentrations diminuent avec l'augmentation du taux de dégradation de la résine. Ainsi, dans les essais 5 et 7 les concentrations de quelques éléments sont très proches ou inférieures à celles des fibres vierges. Toutes les concentrations mesurées sont relativement faibles (concentration totale maximale au plus égale à 1,8 mg/L), ce qui indique que les métaux proviennent vraisemblablement des charges et réactifs, ou de quelques contaminations lors du procédé de fabrication des fibres et des composites.

La présence des cristaux n'étant pas observable sur toutes les fibres, les métaux trouvés et leurs quantités dépendent beaucoup du morceau des fibres qui a été pris pour faire la déminéralisation. Pour cette raison, les résultats sont difficiles à interpréter et les microanalyses X et celles de ICP-OES sont à prendre à titre indicatif.

#### 5.2.3 Analyses élémentaires CHSNS/O

Des analyses élémentaires ont été effectuée sur les fibres neuves, la résine PA6, le composite PA6, ainsi que les fibres récupérées par le procédé de vapo-thermolyse dans le but de comparer leur composition. Comme pour les analyses précédentes, les fibres recyclées analysées ont été aussi celles issues du premier plan d'expérience du composite PA6 (voir Chapitre 4 - section 4.3.2.1).

#### 5.2.3.1 Principe de l'analyse

Cette technique permet d'analyser la teneur massique (exprimée en %) en C-H-N-S-O de divers composés organiques. Le principe de l'analyse élémentaire CHNS/O se base sur la combustion totale du prélèvement analytique à 1020°C sous courant d'oxygène et sous pression, pour le CHNS, et sur une pyrolyse pour les analyses O. Le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre sont recombinés, par des réactions de réduction et d'oxydation, pour donné du dioxyde de carbone, de l'eau, du diazote et du dioxyde de soufre. Ces gaz sont ensuite séparés sur une colonne chromatographique et mesurés sur un détecteur à conductibilité thermique qui donne un signal proportionnel à la concentration de chacun des composants. L'analyseur CHNS/O (NA 2100 Protein) utilisé est balayé sous hélium pour que les gaz issus puissent être transportés vers la colonne chromatographique

#### 5.2.3.2 Résultats

Le Tableau 5.2 ci-dessous présente les résultats de cette analyse élémentaire. Les données de la colonne «Oxygène et autres» sont calculées par différence entre 100 % et la somme de tous les autres pourcentages massiques des éléments analysés (C-H-N-S).

Echantillon	N (%)	C (%)	H (%)	S(%)	Oxygène et autres (%)
Fibres Vierges	$2,92 \pm 0,18$	84,77 ± 3,41	$0,24 \pm 0,17$	$1,23 \pm 0,14$	10,84 ± 3,06
Résine PA6	11,76 ± 0,16	61,02 ± 0.21	9,42 ± 0,33	0	$17,8\pm0,09$
Composite PA6	7,16 ± 0,66	86,82 ± 6,48	$3,75 \pm 0,35$	0	$2,27 \pm 1,87$
Fibres essai 2 (r = 93,51 %)	3,46 ± 0,07	82,7 ± 1,08	0,29 ± 0,01	0,41 ± 0,08	13,14 ± 1,03
Fibres essai 7 (r = 104,19 %)	3,41 ± 0,4	91,17 ± 3,16	0,15 ± 0,02	$0,77 \pm 0,01$	4,50 ± 3,01

Tableau 5.2 – Analyse élémentaire des échantillons PA6 (% en masse)

moyenne sur 3 échantillons

D'une manière générale, la fibre de carbone après l'étape de carbonisation et avant le traitement de surface, présente entre 90 et 97 % de carbone, moins de 10 % d'azote, environ 1 % d'oxygène et moins de 1 % d'hydrogène. Comme mentionné précédemment, normalement les fibres de carbone subissent un traitement de surface et un ensimage à la fin de son procédé de fabrication, ce qui peut expliquer les quantités de soufre, oxygène et autres éléments trouvés. La teneur d'oxygène et autres composants autours de 10 % fait diminuer le taux de carbone identifié dans l'analyse.

La résine PA6 contient beaucoup plus d'azote et d'oxygène mais moins de carbone que la fibre de carbone neuve. En regardant sa formule  $(C_6H_{11}NO)_n$ , le rapport d'azote sur l'hydrogène est évalué à 14/11 = 1,27. Les résultats de l'analyse de la résine ont abouti à un rapport N/H de 1,24. Ces deux valeurs sont cohérentes entre elles.

Le composite est composé d'environ 45 % en masse de résine, ce qui amène à un teneur d'azote du composite encore supérieur à celle de la fibre neuve mais inférieure à celle de la résine.

Les compositions des fibres obtenues après le traitement par vapo-thermolyse varient avec les conditions appliquées. Il est observé dans l'essai 2 que les teneurs massiques sont très proches à celles des fibres neuves. Néanmoins la quantité d'hydrogène, d'azote et surtout d'oxygène reste supérieure, ce qui indique qu'il reste encore des traces de résine. En effet, la dégradation lors de l'essai 2 n'a pas été complète, r = 93,51 %.

Lorsque la dégradation de la résine est achevée, essai 7 (r = 104,19 %), la quantité de carbone a atteint les 91 %. De plus, les teneurs en hydrogène, oxygène et autres éléments ont diminué. Cela est peut-être lié au fait de la décomposition des matières d'ensimage et du traitement de surface, étant donné que le taux de dégradation a notamment été supérieur à 100 %.

Le Tableau 5.2 montre également que les écarts de taux de carbone sont parfois élevés. Les fibres de carbone sont très résistantes à l'oxydation ce qui rend difficile la combustion totale de l'échantillon et les analyses peuvent donc varier très fortement.

#### 5.3 CARACTERISATION DES GAZ

La fraction gazeuse non condensable produit lors du procédé de dégradation par vapothermolyse a été analysée en continu par un appareil de micro-chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$  – GC). Les gaz analysés sont les gaz issus lors des essais avec les conditions optimales pour chacun des composites, PA6 et PPS.

#### 5.3.1 Principe de l'analyse µ – GC

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés volatils basée sur l'interaction de ces composés (phase mobile) et une colonne (phase stationnaire). Cette colonne est balayée par un gaz vecteur, généralement l'hélium, afin d'entrainer les composés jusqu'au au détecteur qui va produire un signal électrique proportionnel à la quantité de chacun des composés (JAMES, 2015).

La micro-GC est un chromatographe de dimensions compactes qui repose sur le principe de la chromatographie gazeuse. Il est composé de 4 modules analytiques qui permettent la séparation et analyse des gaz en moins de trois minutes. Chaque module contient un colonne, un injecteur et détecteur. Les dimensions réduites et la rapidité d'analyse rendent cet appareil très adapté à des installations pour des analyses en ligne.

#### 5.3.2 Gaz issus de la vapo-thermolyse du composite PA6

La composition des gaz (% volumique) produits de la vapo-thermolyse du composite PA6 est présentée dans la Figure 5.4 qui montre l'évolution des gaz pendant la dégradation de la matrice. La concentration de H<sub>2</sub> est bien notable au début de la dégradation mais diminue brusquement après 5 min. La formation des hydrocarbures (C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>) est aussi constatée en plus petite quantité. Le propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) apparaît au début de la courbe de dégradation de la résine, tandis que l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) et l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) sont aperçus vers la fin de la phase de dégradation principale. La présence de méthane (CH<sub>4</sub>) est presque imperceptible ; les concentrations de CO et CO<sub>2</sub> sont plus remarquables avant les premiers 10 min puis diminuent dans la phase de l'élimination des résidus carboniques, la formation de char étant très faible pour le PA 6. La quantité de CO<sub>2</sub> diminue très lentement lors de cette dernière étape de dégradation.



Figure 5.4 - Composition des gaz durant la vapo-thermolyse du composite PA6

La concentration élevée en  $CO_2$  peut être expliquée par les scissions hydrolytiques des liaisons peptidiques C(O)–NH. Dans un premier temps, l'hydrolyse de la liaison amide conduit à la formation des dérivés d'acide carboxylique et aminés. La décomposition des groupes acides produits par cette scission produit du dioxyde de carbone ainsi qu'une régénération d'eau. En parallèle la décomposition des groupes amines à l'extrémité de la chaîne permet la formation de l'ammoniac (LEVCHIK et al., 1999). Les mécanismes de ces réactions sont présentés dans la Figure 5.5.



Figure 5.5 – Mécanisme de formation de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>

La quantité de H<sub>2</sub> observée au début de la dégradation est probablement liée à la réaction de l'eau avec les résidus carboniques solides qui produit du CO et du H<sub>2</sub> suivant la réaction :  $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}.$  L'azote  $(N_2)$  utilisé lors du balayage du four représente en moyenne 98 % de la composition des gaz, ce qui, par dilution, augmente la difficulté du dosage des autres composants. Le Tableau 5.3 montre le pourcentage volumique de la composition des gaz, en excluant l'azote.

Tubicau 5.6	composition des gaz issus de la vapo thermolyse du 1710 (azote exelu)							
	$H_2$	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	$C_2H_4$	$C_2H_6$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	
% volumique	9,9	0,1	32,5	48,7	2,9	1,7	4,4	

Tableau 5.3 – Composition des gaz issus de la vapo-thermolyse du PA6 (azote exclu)

#### 5.3.3 Gaz issus de la vapo-thermolyse du composite PPS

La Figure 5.6 montre l'évolution de la composition du gaz en fonction du temps et de la dégradation de la matrice du composite PPS.



Figure 5.6 - Composition des gaz durant la vapo-thermolyse du composite PPS

De façon similaire au composite PA6 une concentration élevée d'hydrogène est identifiée qui atteint un peu plus de 0,9 % en moyenne, avant les cinq premières minutes. En effet, à des températures élevées de dégradation thermique le PPS est soumis à un vaste clivage des liaisons carbone-soufre et fournis de grandes quantités de radicaux libres. Certains de ces radicaux sont stabilisés par arrachement d'atomes d'hydrogène à partir du polymère pour former des composés plus légers, volatils aux températures employées (Figure 5.7 schéma (a) et (b)).

D'après Choen et Aizenshtat (1993), lors d'une augmentation de la température, les réactions conduisant à la formation de dibenzothiophène deviennent dominantes et la quantité de ce composé est proportionnel au nombre d'unités Ph-S libres (schéma (a) Figure 5.7). Cela peut expliquer la quantité d'hydrogène élevée au début de la dégradation, l'absence de détection de l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) et l'identification du dibenzothiophène comme composé majoritaire lors de l'analyse des gaz condensables par GC-MS (voir section suivant 5.4.4).



Figure 5.7 – mécanisme de formation du dibenzothiophène

Après la première phase de dégradation, la quantité d'hydrogène diminue brusquement et se stabilise durant la phase de décomposition de résidus carboniques (char). Cette phase, au contraire du PA 6, est bien perceptible et continu, ce qui explique la concentration de  $H_2$  stable et qui ne descend pas à zéro. On rappelle que le PPS a un rendement de formation de char d'environ 60 %, ce qui est dû à la densité élevée de composés aromatiques dans leur chaîne moléculaire (MOURITZ et GIBSON, 2006).

Dans le même temps que l'hydrogène, le méthane (CH<sub>4</sub>) est également observé mais en quantités plus faibles. La concentration augmente au début de la dégradation de la résine puis diminue très lentement et est presque proportionnelle à l'étape d'élimination du char. Au contraire de ces deux derniers, la concentration de CO<sub>2</sub> devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la dégradation de la matrice ou des résidus carboniques avance. Ensuite, vers la fin de la courbe de décomposition, sa concentration reste stable et n'augmente plus. Les réactions décrites ci-dessous (a : Solide-Gaz ; b : Gaz-Gaz) pourraient avoir lieu lors de la dégradation du PPS et peuvent faire comprendre les gaz identifiés dans l'analyse :

$$C_{(s)} + H_{2(g)} \rightleftarrows CH_{4(g)} \tag{1}$$

$$C_{(s)} + H_2 O_{(g)} \rightleftharpoons C O_{(g)} + H_{2(g)}$$
 (2)

b) G-G  

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$
(3)

 $CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}$  (4)

La formation de CH<sub>4</sub> est favorisée par une réaction de H<sub>2</sub> avec les résidus carboniques. Une autre réaction à l'interphase solide-gaz avec consommation de l'eau peut amener à la production de monoxyde de carbone (CO). Néanmoins, le CO est rapidement transformé en CO<sub>2</sub> et en CH<sub>4</sub> dû à la quantité d'eau en excès et à la présence d'hydrogène, ce qui peut expliquer la non-détection du CO durant les analyses micro-GC. Des hydrocarbures avec des doubles liaisons, comme le propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) et le propadiène (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) ont été aussi détectés en quantités volumiques considérables.

La composition volumique moyenne des gaz issus de la vapo-thermolyse du PPS, en excluant l'azote, est montré dans le Tableau 5.4 ci-dessous.

Tableau 5.4 - Composition des gaz issus de la vapo-thermolyse du PPS (l'azote exclu)

	$H_2$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
% volumique	36,02	7,30	32,14	4,87	19,67

#### 5.4 CARACTERISATION DES LIQUIDES

Comme décrit précédemment, un condenseur placé à la sortie du four pilote PRITherm permet de condenser la fraction des gaz condensables qui sort du procédé. Le liquide, récupéré et pesé en fin de chaque essai, a été analysé par GC-MS pour sa caractérisation.

Cette fraction condensée est un mélange de composés hydrocarbonés et d'eau. Cette dernière provient de la condensation de la vapeur d'eau surchauffée utilisée durant la vapothermolyse. Un titreur Karl Fischer a été utilisé pour déterminer le pourcentage d'eau présent dans le liquide récupéré, ce qui va rendre possible la réalisation du bilan de matière.

#### 5.4.1 Principe de l'analyse par GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique particulièrement puissante d'analyse et de quantification des composés organiques volatiles ou semi-volatiles. Le but du couplage est d'ajouter à la chromatographie gazeuse une deuxième dimension analytique. Dans un tel couplage le spectromètre de masse joue le rôle de détecteur du système chromatographique.

Après la séparation des composés d'un mélange complexe par chromatographie gazeuse la spectrométrie de masse brise les molécules ou associe des ions à des molécules neutres pour former des assemblages électriquement chargé qui peuvent être alors séparés et identifiés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) par l'analyseur. Chaque composé a un spectre de masse unique qui est comparé avec ceux de la base de données. Une analyse quantitative est également possible à l'aide des étalons (ARPINO, 2007).

#### 5.4.2 Principe de l'analyse Karl Fischer

La méthode Karl Fischer est utilisée pour déterminer la teneur en eau d'un échantillon par titrage. L'analyse chimique est basée sur l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode dans une solution d'hydroxyde de méthane (mélange de méthanol et une base de type RN). Cette technique repose sur la réaction suivante :

$$H_2O + I_2 + SO_2 + CH_3OH + 3RN \rightarrow [RNH]SO_4CH_3 + 2[RNH]I$$

Comme l'eau et l'iode sont consommés en quantités stœchiométriques de 1/1, la teneur d'eau dans l'échantillon est calculée en mesurant la concentration de I<sub>2</sub> restante, une fois que la réaction est finie. L'iode peut être mesuré par volumétrie ou coulométrie.

#### 5.4.3 Liquide récupéré de la vapo-thermolyse du composite PA6

Le Tableau 5.5 présente la composition de la phase condensable issue de la vapothermolyse du PA6 avec la condition optimale (T = 500 °C, t = 2 h, ratio masse d'eau/masse composite = 1,6). Les analyses ont été effectuées avec au moins six échantillons de liquide récupérés des essais réalisés sous cette même condition.

Pic	Temps de rétention (min)	Aire du pic	%	Comj	posé
1	3,30	4545506	1,42	Pyridine	Z
2	3,88	1714126	0,54	Pentanenitrile	N
3	4,18	7360601	2,30	Cyclopentanone	
4	5,67	87022528	2,72	5-Cyano-1-pentene	N
5	6,01	4917604	1,53	2,4-dimethyl- 1,5-Hexadiene	
6	6,18	2235584	0,70	1,5 - Heptadiene	
7	6,80	1113956	0,35	2,4-Hexadienenitrile	N
8	6,86	1432672	0,45	Cyclobutanecarbonitrile	N
9	10,586	5127801	1,60	8-Azabicyclo [3.2.1] octane	Hz
10	10,775	6033947	1,88	Decahydroquinoline	HN
11	11,843	13769596	4,30	1-ethenyl - 2- Pyrrolidinone	

Tableau 5.5 – Composition du liquide récupéré de la vapo-thermolyse du composite PA6

Pic	Temps de rétention (min)	Aire du pic	%	Composé	
12	12,945	261356665	81,58	Caprolactame	HN O
13	14,443	2069175	0,65	Cyclodecane	

**Continuation** Tableau 5.5

Le Caprolactame est le principal composé du liquide récupéré de la dégradation du composite PA6. La phase condensée contient en moyenne 81,58 % de ce composé. Les autres constituants sont principalement des nitriles (4%), des cétones (2%) et des composés hétérocycliques (7%). La présence des groupes vinyles (H<sub>2</sub>C=CH–) a été observée sur certaines molécules.

Par ailleurs, Czernick et al. (1998) ont constaté que le principal mécanisme de dégradation thermique du PA6 amène à la formation du Caprolactame avec des rendements élevés de l'ordre de 85 % qui, pour rappel, est le monomère utilisé pour la fabrication du PA6. Des produits oligomères vinyliques et des nitriles ont également été signalés (LEVCHIK et al., 1992; BALLISTRERI el al., 1988). Des scissions homolytiques de liaisons N-alkylamides ou peptidiques dans le PA6 ont été proposées comme mécanisme prédominant par Ohtani et al. (1982).



Figure 5.8 – Principal mécanisme de dégradation du Polyamide 6

Avant la réalisation des analyses GC-MS, la teneur en eau et par conséquence la quantité de fraction organique du liquide récupéré a été déterminée à l'aide d'un titreur Karl Fischer (voir Tableau 5.6). Le titrage des échantillons a été effectué sur les mêmes liquides utilisés lors de la GC-MS issus de la condition de traitement optimal pour le composite PA6.

Echantillon	Masse Liquide Récupéré (g)	Teneur en eau Karl Fischer (%)	Masse d'eau (g)	Masse fraction organique (g)**
Phase condensée * issue du composite PA6	76,13	93,42	71,10	5,03 ± 1,15

Tableau 5.6 - Teneur en eau du liquide issu de la vapo-thermolyse du composite PA6

\*Condition optimale (m =50 g, T=500 °C, t =2 h,  $Q_{H2O}$  = 40g/h, ratio eau/composite = 1,6) \*\*movenne sur six échantillons

La quantité de phase condensée récupérée à la fin de chaque essai a été de 76,13 g et contient environ 93% d'eau. La masse d'eau évaluée dans la phase condensable a donc été de 71 g et celle de la fraction organique de 5 g. Ces données seront rappelées et utilisées dans la réalisation du bilan de matière.

Dans le but de quantifier plus précisément les principaux composés organiques identifiés dans le Tableau 5.5 et également de vérifier les quantités de fraction organique récupérées à la fin du procédé, des étalons internes de caprolactame, cyclopentanone et pyridine ont été utilisés lors des analyses GC-MS. Les concentrations dans la phase condensable ont alors été calculées et sont présentés dans le Tableau 5.7.

Tableau 5.7 – Principaux composés produ	s de la vapo-thermolyse du compo	osite PA6
---	----------------------------------	-----------

Composé	Caprolactame	Cyclopentanone	Pyridine	Total fraction
	(g/ml)	(g/ml)	(g/ml)	organique (g)*
Phase condensée issue du composite PA6	0,060	0,013	0,18x10 <sup>-6</sup>	5,54 ± 1,10

\*calculé à partir de la quantité total de liquide récupéré (76,13 g) et sa densité 1,003 g/ml

D'après la concentration de chaque composé déterminée par GC-MS et connaissant la quantité de phase condensable récupéré (76,13 g), il a été possible d'estimer la quantité de fraction organique. Cette quantité (5,54 g) est comparable à celle trouvée lors des analyses Karl Fischer (5,03 g) avec une petite différence, probablement due à des erreurs de mesure de masse ou des rendements du condenseur.

Il est également observé dans le Tableau 5.7 que le caprolactame est le constituant majoritaire et sa concentration représente environ 83 % de tous les composés quantifiés. Bien que la pyridine a été identifiée lors de l'analyse qualitative, sa concentration est insignifiant  $(\mu g/mL)$  et donc négligeable.

De plus, Herrera et al. (2001) ont trouvé des résultats similaires après la pyrolyse du polyamide 6 à 800°C. En effet, dans leur étude, la cyclopentanone et le caprolactame ont été les principaux produits obtenus et ce dernier correspond à 88% de produits quantifiés. Des faibles concentrations de nitriles ont aussi été mesurées.

#### 5.4.4 Liquide récupéré de la vapo-thermolyse du composite PPS

Les résultats de la composition de la fraction organique du liquide issu de la dégradation du composite PPS sont présentés dans le Tableau 5.8. Les analyses GC-MS ont été effectuées dans le liquide récupéré de la vapo-thermolyse sur la condition expérimentale : T = 550 °C, t = 2 h, ratio masse d'eau/masse composite = 6.

Pic	Temps de rétention (min)	Aire du pic	%	Composé	
1	4,38	78362	5,37	2-Methoxy-1,3- dioxolane	
2	10,21	134689	9,23	Benzenethiol	SH
3	11,55	22236	1,52	1-methyl-4-(1- methylethenyl)- Cyclohexene	
4	17,56	26438	1,81	Biphenyl	
5	19,58	22229	1,52	Dibenzofuran-2- sulphonic acide	O O OH
6	20,48	446474	30,60	Diphenyl sulfide	S S
7	22,66	429603	29,44	Dibenzothiophène	S S
8	23,51	299114	20,50	Diphenyl dissulfide	s s

Tableau 5.8 - Composition du liquide récupéré de la vapo-thermolyse du composite PPS

La phase organique condensée est constituée majoritairement de composés aromatiques soufrés : le benzenthiol (9 %), le diphenyl sulfide (30 %), le dibenzothiophène (29%) et le diphenyl dissulfide (20 %).

Les polythioéthers comme le PPS se dégradent par le mécanisme de scission aléatoire de la chaîne ou également par des dépolymérisations. D'après Perng (2000) la dépolymérisation peut amener à la formation des monomères comme le benzenethiol et le diphenyl dissulfide. A des températures élevées de dégradation thermique, les scissions aléatoires de la chaîne polymère deviennent le mécanisme prédominant avec la formation de radicaux libres. Le biphenyl, le diphenyl dissulfide et le dibenzothiophène sont formés principalement à partir des réactions de recombinaison et cyclisation de ces radicaux libres. Comme expliqué précédemment (section 5.3.3), le dibenzothiophène est obtenu à partir des réactions de cyclisation du PPS peut être proposé comme celui décrit dans la Figure 5.9.

Des composés comme le 2-Methoxy-1,3-dioxolane et le dibenzofuran-2-sulphonic acide sont probablement formés lors des réactions avec l'eau envoyée pendant le procédé de dégradation. La caractérisation du PPS reste semi-quantitative à cause du manque de certains étalons internes.



Figure 5.9 – mécanisme de dégradation du PPS

#### 5.5 BILAN DE MATIERE

L'établissement du bilan de matière global a été réalisé dans le cas du composite PA6 où la condition optimale du procédé a permis de dégrader complètement la matrice polymère. Dans ce cas précis, le bilan de matière peut s'écrire de la manière suivante :

$$m_{vap \ eau} + m_{composite} = m_{fibres} + m_{liquide} + m_{gaz}$$

avec  $m_{vap \ eau}$  la masse d'eau envoyée lors du procédé de vapo-thermolyse,  $m_{composite}$  la masse de composite initiale introduite dans le four,  $m_{fibres}$  la masse de fibres de carbone récupérées,  $m_{liquide}$  la masse de la phase condensée et  $m_{gaz}$  la masse de la fraction de gaz non-condensable.

Sachant que la masse de composite introduite a été 50 g et la fraction massique de résine est d'environ 42,5 %, la masse de résine contenue dans le composite est évaluée à 21,25 g. Cette masse est transformée complétement dans une fraction gazeuse non-condensable et une autre condensable présente dans la phase liquide récupérée à la fin du procédé .

Néanmoins cette phase liquide contient aussi une importante quantité d'eau due au fait de l'utilisation de vapeur d'eau surchauffée pendant la vapo-thermolyse. Les analyses Karl Fischer ont permis de déterminer le pourcentage d'eau présent dans cette phase, soit 93 % (voir Tableau 5.6).

On rappelle que, lors de ces essais en condition optimale, un débit d'eau de 40 g/h a été envoyé pendant 2h, soit 80 g d'eau. Afin de vérifier si le procédé, le four ou même le condensateur n'amène pas à des pertes de cette quantité d'eau, des essais à blanc n'utilisant que de l'eau et sans aucun composite ont été réalisés. Une perte moyenne d'eau autours de 6 % a été observée, ce qui ramène la valeur réelle de l'eau injectée à 75 g. Cette perte de masse peut être notamment liée à la régulation du débitmètre ou encore au condensateur qui n'a peut être pas un rendement de 100 %. Le Tableau 5.9 présente un bilan en termes de quantité d'eau avec les valeurs des essais à blanc et celles déterminées avec les analyses Karl Fischer pour le liquide récupéré après la dégradation du composite PA6.

	Eau envoyée (g)	Eau Récupérée (g)	Perte de masse (%)	
Essais à blanc	80	75,34	5,8	
Essais dégradation composite PA6	75,34	71,10	5,6	

Tableau 5.9 – Bilan d'eau utilisée dans le procédé
Il faut donc considérer que lors des essais de vapo-thermolyse de dégradation du composite PA6, la quantité d'eau envoyée est de 75,34 g, au lieu de 80 g. Néanmoins, une perte d'eau de 4,24 g, soit 5,6 %, est encore observée. La phase condensable a alors 71,10 g d'eau (voir Tableau 5.9). Cette perte d'eau est probablement due à des réactions du polymère avec l'eau. Comme déjà décrit précédemment (Chapitre 3 - échelle laboratoire - section 3.4.5), en présence d'eau l'hydrolyse des liaisons peptidiques du polyamide 6 peuvent avoir lieu (HORNSBY et al., 1996). L'eau peut également agir comme oxydant afin de décomposer le peu de résidus carboniques formé pendant la dégradation du polymère.

Les analyses Karl Fischer et GC-MS ont aussi permis de déterminer la quantité de fraction organique présente dans la phase condensable. Cette fraction, composé principalement du caprolactame, correspond à approximativement à 5,5 g (voir section 5.4.3).

La phase gaz non-condensables est composée par un mélange des différents gaz, ce qui rend difficile la mesure du débit de cette phase à la sortie du four. La quantité des gaz non-condensable est alors déduite par différence entre la masse de résine et la masse de gaz lourds condensés. Le bilan approximatif global est résumé dans le Tableau 5.10.

Tableau 5.10 – Bilan de matière global de la vapo-thermolyse du composite PA6

Masse de	Quantité	Phase co	ondensable	Phase non-	Eau	
<b>Résine (g)</b> 42,5 % du composite	d'eau envoyée (g)	Eau (g)	Fraction organique (g)	condensables (gaz) (g)	consommée (g)	
21,25	75,34	71,10	5,5	15,75	4,24	
Entra	ants		Sort	tants		

Condition optimale (m =50 g, T=500 °C, t =2 h,  $Q_{H2O}$  = 40g/h, ratio eau/composite = 1,6)

La quantité d'eau présente dans la phase condensable doit être traitée pour être réutilisée. La valorisation de la fraction aqueuse ainsi que celle organique de la phase condensable est une voie envisageable pour une optimisation économique et environnementale d'un procédé industriel. Cet aspect fait, par ailleurs, actuellement l'objet des études spécifiques menées par l'industriel.

## 5.6 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre tous les sortants du procédé de vapo-thermolyse ont été caractérisés par différentes analyses physico-chimiques. Ces analyses ont été réalisées sur les trois produits obtenus, chacun dans un état diffèrent : la phase solide (fibres de carbone), la phase gazeuse (gaz-non condensables) et la phase liquide (gaz-condensables).

Les microanalyses X et ICP-OES ont permis de bien comprendre et d'identifier les résidus observés à la surface des fibres de carbone. De plus, la composition CHNS/O des fibres de carbone récupérées a été déterminée. Ces analyses ont été faites toujours comparant les fibres issues de la vapo-thermolyse à celles neuves. Les compositions des fibres récupérées varient avec les conditions de vapo-thermolyse utilisées. Néanmoins, elles sont proches de celles des fibres neuves.

L'analyse de la phase gazeuse non-condensable a montré que les principaux gaz sont  $H_2$ , CO et CO<sub>2</sub>. Nous avons pu montrer dans ce chapitre que la concentration de ces gaz augmente brusquement dans la phase de dégradation principale du polymère puis diminuent ou restent stable lors de la phase de dégradation des résidus carboniques.

La phase condensable est composée d'eau liquide et d'une fraction organique. Dans le cas du PA6 cette fraction organique est constituée principalement du caprolactame. Pour le PPS, elle est caractérisée majoritairement par des composés aromatiques soufrés. La quantité d'eau présente dans la phase condensable a été déterminée avec la méthode Karl Fischer.

Enfin, grâce aux résultats de ces analyses et les mesures réalisés lors des essais de vapothermolyse, un bilan matière global réaliste a pu être établi.

## 5.7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ARPINO P. Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse. I, *Techniques de L'ingénieur – Techniques d'analyse*, (P 1 490), pp. 1-18, 2007.

BALLISTRERI A., GARROZO D., GIUFFRIDA M., IMPALLOMENI G., MONTAUDO., Primary thermal decomposition processes in aliphatic polyamides, *Polymer Degradation and Stability*, vol 23, pp. 25-41, 1988.

BORSCHNECK D., CHAURAND P., ROSE J., Microanalyses élémentaires et imagerie chimique 2D, *Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de* L'environnement, article 247, https://www.cerege.fr/spip.php?article247, 2012.

CARMA, Glossaire des matériaux composites, *Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés*, France, 2004.

COHEN Y., AIZENSHTAT Z., Isothermal fluidized-bed studies on the kinetics and pyroproducts of linear branched poly(p-phenylene sulfide) and proposed mechanisms, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol 27, pp. 131-143, 1993.

CZERNICK S., ELAM C., EVANS R. J., MEGLEN R. R., MOENS L. TATSUMOTO, K., Catalytic Pyrolysis of nylon-6 to recover caprolactam, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol 46, pp. 51-64, 1998.

DUBOIS J-C., RABILLOUD G., Polymères hétérocycliques thermostables, *Techniques de l'ingénieur – Matériaux pour l'électronique et dispositifs associées*, (E 1 855), pp. 1-19, 1995.

FRAYRET, J., MERMET, J-M., PAUCOT, H., ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique, *Techniques de L'ingénieur – Techniques d'analyse*, (P 2 719), pp. 1-21, 2012.

HERRERA M., MATUSCHEK G., KETTRUP A., Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides, Chemosphere, vol 42, pp. 601-607, 2001.

HORNSBY P. R., WANG J., ROTHON R. et al., Thermal decomposition behavior of polyamide fire-retardant compositions containing magnesium hidroxide filler, *Polymer Degradation and Stability*, vol 51, pp. 235-49, 1996.

JAMES F., Développement d'un système de pré-concentration miniaturisé pour la détection de gaz à l'état de trace / application à la détection de COV et d'explosifs, Ecole des Mines de Saint Etienne, 2015.

LEVCHIK S. V., COSTA L., CAMINO G., Effect of the fire-retardant, amonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. Part II – Polyamide 6, *Polymer Degradation and Stability*, vol 36, pp. 229-237, 1992.

LEVCHIK S. V., WEIL E. D., LEWIN M, Thermal decomposition of aliphatic nylons, *Polymer International*, vol 48, pp. 532-557, 1999.

MOURITZ A. P., GIBSON A. G., Fire Properties of Polymer composite Materials, *Solid Mechanics and ItS Applications*, volume 143, pp.19-58, 2006.

OHTANI H., NAGAYA I., SUGIMURA Y., TSUGE S., Studies on thermal degradation of aliphatic polyamides by pyrolysis-glass capillary chromatography, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 4, pp. 117-131.

PERNG L. H., Thermal decomposition characteristics of poly(phenylene sulfide) by stepwise Py-GC/MS and TG/MS techniques, *Polymer Degradation and Stability*, vol 69, pp. 323-332, 2000.

# **Chapitre 6** Analyse du cycle de vie

## Sommaire

6.1	INT	RODUCTION	. 179
6.2	MET	<b>FHODOLOGIE D'ANALYSE DE CYCLE DE VIE (ACV)</b>	. 179
6.3	OBI	ECTIFS ET CHAMP DE L'ETUDE	. 183
6.3	3.1	Unité fonctionnelle	183
6.3	3.2	Description des deux différentes filières (scénarios)	183
6.4	CAL	CUL DE L'INVENTAIRE : recueil de données et hypothèses	. 187
6.4	4.1	Phase de fabrication	
6.4	4.2	Phase de recyclage	190
6.4	4.3	Phase de fin de vie	194
6.5	EVA	LIATION DES IMPACTS	196
6.6		VI VSF DFS RFSULTATS	199
61	5 1	Interprétation des résultats obtenus avec la méthode CML-IA haseline	199
0.0	661	1 Phase de fabrication du composite (fibre neuve)	200
	6.6.1	1.2 Phase de recyclage	201
	6.6.1	L.3 Comparaison entre la phase de recyclage et la fabrication du composite neuf	203
	6.6.1	1.4 Bilan énergétique pour l'électricité	203
	6.6.1	L.5 Comparaison entre les deux scénarios sans matériaux de construction	204
6.0	5.2	Fiabilité de l'étude	206
	6.6.2	2.1 Evaluation des impacts avec la méthode ILCD 2011	206
	6.6.2	2.2 Matrice de Weidma et Wesnæs	208
6.7	CON	ICLUSIONS	. 211
6.8	REF	ERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	. 212

## 6.1 INTRODUCTION

Ce chapitre se focalise sur l'analyse du cycle de vie (ACV) de la valorisation des composites renforcés en fibres de carbone. L'objectif est d'évaluer l'impact environnemental du procédé de valorisation par vapo-thermolyse en comparant un scénario de recyclage avec un scénario classique de mise en décharge et d'incinération.

Une première approche simplifiée a été rapportée par Sheng Yin YE et al. (2012) et a montré qu'un système incluant la valorisation des composites à renfort de fibres de carbone est plus respectueux de l'environnement qu'un système où les composites sont enfouis. Une nouvelle étude plus complète et plus approfondie a été menée afin d'améliorer cette première approche.

Les flux environnementaux ont été modélisés avec le logiciel SimaPro et la base de données Ecoinvent V3. Les évaluations des impacts ont été réalisées avec la méthode CML-IA baseline.

## 6.2 METHODOLOGIE D'ANALYSE DE CYCLE DE VIE (ACV)

L'analyse du cycle de vie est une méthode qui consiste à évaluer l'ensemble des impacts environnementaux potentiels d'un produit, d'un procédé ou d'un service considérant l'intégralité de son cycle de vie (CAILLOL, 2011). Il est nécessaire d'intégrer l'ensemble des étapes de la vie d'un produit pour avoir une vision globale des impacts et éviter les transferts d'impacts d'une étape du cycle de vie à une autre. On distingue généralement les phases suivantes : l'extraction de matières premières ; la fabrication du produit ; la distribution et utilisation ; et la fin de vie (recyclage, mise en décharge).

La réalisation d'une ACV est cadrée par les normes ISO 14 040 et 14 044. La première norme date de 1997, cependant les versions utilisées actuellement viennent de la mise à jour de 2006 de la série 14 041 14 042 et 14 043. Conformément à ces normes, l'analyse du cycle de vie est structurée en quatre étapes : objectifs, inventaire, analyse des impacts et interprétation (ROUSSEAUX 2005).

Les principales phases de l'analyse du cycle de vie et leur cadre méthodologique sont représentés dans le schéma de la Figure 6.1. Les quatre étapes sont bien distinctes mais interdépendantes car pendant l'étude des retours peuvent être nécessaires, ce qui rend la démarche générale itérative.



Figure 6.1 – Cadre méthodologique de l'ACV (Norme ISO 14040)

## 1. Objectifs et champ de l'étude

Les objectifs d'une étude ACV visent principalement l'évaluation comparative des étapes d'un cycle de vie, afin d'identifier les transferts de pollution, et l'évaluation comparative de différentes scénarios de cycle de vie « concurrents » afin d'identifier les systèmes moins impactant pour l'environnement (ROUSSEAUX, 2005).

D'une manière générale, les systèmes de produits des scenarios étudiés sont différents. Afin que la comparaison de ces différents systèmes soit cohérente, tous les scénarios doivent respecter la même « *unité fonctionnelle (UF)* ». Cette grandeur permet de quantifier la fonction du système de produits étudiés. Toutes les quantités inventoriées dans les processus élémentaires de chaque scénario sont normalisées et agrégées à partir de cette unité fonctionnelle (BENETTO, 2005).

En fonction de l'objectif choisi de l'étude, il est nécessaire de définir le champ de l'étude. Les principaux facteurs à pendre en compte sont : les frontières et les limites du système étudié ; la couverture temporelle (durée de vie) ; la couverture géographique ; les impacts qui sont inclus et exclus de l'étude ; les entrants et les sortants ; ainsi que toutes les hypothèses et données nécessaires.

Cette première étape d'une étude ACV s'avère être très importante, compte tenu que les résultats dépendent des objectifs et du champ d'étude préalablement fixés.

#### 2. Analyse de l'inventaire

La normalisation internationale ISO 14 040 donne la définition suivante de l'analyse de l'inventaire : « phase de l'analyse de cycle de vie impliquant la compilation et la quantification des entrants et des sortants pour un système de produits donnés au cours de son cycle de vie » (CAILLOL 2011).

La description des processus élémentaires considérés est cruciale dans la réalisation de cette étape. Elle implique la préparation des diagrammes des flux des processus et la description détaillée des opérations qui sont réalisées (nature du procédé, paramètres de fonctionnement), afin de disposer des informations nécessaires à la collecte et au calcul des données et à l'estimation des données manquantes (BENETTO, 2005). On comptabilise ainsi tous les entrants (matières premières et énergie) et les sortants (produit, coproduit, rejets dans l'air et l'eau et déchets solides) pour tout cycle de vie. Ces données sont recueillies par mesure, calcul, estimation, ou en littérature.

#### 3. Evaluation des impacts

Cette phase consiste à traduire les flux de matière et énergie inventoriés précédemment en termes d'impacts potentiels sur l'environnement (changement climatique, destruction de la couche d'ozone, acidification, eutrophisation, toxicité...). Ces impacts seront présentés en détail dans la section 6.5.

Les impacts impliquent l'action d'un système source (activité humaine) sur un système cible. Le système cible correspond à une composante de l'environnement, c'est-à-dire l'homme, la faune, la flore et l'écosystème. Les méthodes de calcul des impacts sont distinguées en deux grands types, selon leur position dans la chaîne casuelle entre émission et impacts (chaîne cause à effet) : méthodes « *midpoint* » et « *endpoint* ».

Quand les impacts s'arrêtent au changement d'état du système cible, on parle des impacts au niveau intermédiaire « *midpoint* » (acidification, destruction de la couche de l'ozone...). Comme les données récoltées sont situées au début de la chaîne de cause à effet, les incertitudes sur l'interprétation finale sont limitées. Si les impacts sont poussés jusqu'au bout de la chaîne de cause à effet, autrement dit, jusqu'à la quantification des dommages sur l'être humain ou les écosystèmes, on parle de niveau « *endpoint* » (perte de biodiversité, santé humaine). Ces impacts « *endpoint* », aussi appelé dommages, ont une grande pertinence environnementale, cependant sont difficilement accessibles et l'interprétation finale a une incertitude élevée (QUERINI et al, 2012). Les impacts « endpoint » sont plus parlants mais leurs incertitudes sont trop importantes au niveau scientifique.

La Figure 6.2 ci-dessous illustre deux exemples avec la représentation des catégories midpoint et endpoint.



Figure 6.2 – Représentation des catégories des impacts midpoint et endpoint (CAILLOL, 2011)

Différentes méthodes de calculs d'impacts ont été mises au point, chacune proposant différents indicateurs d'impacts. Les indicateurs utilisés par ces méthodes reposent sur le principe de caractérisation suivant (QUERINI et al, 2012) :

$$impact = \sum_{i}^{n} (m_i \times Ef_i)$$
(6.1)

L'impact est ainsi la somme du produit des masses des substances  $(m_i)$  par un facteur d'effet  $(Ef_i)$  associé à chacune d'elle.

#### 4. Interprétation

L'interprétation des résultats consiste à exploiter les résultats pour répondre au mieux aux objectifs établis. Cette étape est interactive avec les trois précédentes de manière à toujours valider les résultats obtenus en fonction des objectifs et du champ de l'étude. Au cours de l'interprétation, il est possible de distinguer la phase du cycle de vie la plus impactante ou encore de déterminer l'origine des impacts environnementaux les plus significatifs.

Favorisant une vision globale des impacts générés par les produits ou procédés, déclinée selon différentes simulations, l'ACV fournit ainsi des éléments d'aide à la décision aux politiques industrielles (choix de conception, d'amélioration de produits, choix de procédés) ou publiques (choix de filières de valorisation, critères d'écolabellisation de produits) (ADEME, 2005).

## 6.3 OBJECTIFS ET CHAMP DE L'ETUDE

L'objectif de cette étude est de comparer deux cycles de vie d'un composite renforcé à fibres de carbone en utilisant deux scénarios différents : le premier sans recyclage avec une fin de vie de 50 % de mise en décharge et 50 % d'incinération, et un deuxième avec le procédé de recyclage de fibres de carbone par vapo-thermolyse.

#### 6.3.1 Unité fonctionnelle

Comme cité précédemment, la comparaison entre les deux scénarios est établie sur la base d'une même fonction. L'unité fonctionnelle fixée pour notre étude est définie par 2 kg de composites avec une durée de vie de dix ans. Les flux associés au four de vapo-thermolyse et à la machine de découpage des déchets de composites sont normalisés avec cette unité fonctionnelle. On estime que le four de vapo-thermolyse a une capacité de traitement d'environ 3 000 kg de composites sur 10 ans.

#### 6.3.2 Description des deux différentes filières (scénarios)

Le diagramme des flux décrivant les cycles de vie des produits est composé de plusieurs processus élémentaires liés les uns aux autres par les flux. Un processus élémentaire, tel que défini par l'ISO, est la plus petite partie d'un système de produits pour laquelle sont recueillies des données. Ces processus sont caractérisés par ses entrants et sortants.

Les Figure 6.3 et Figure 6.4 présentent les diagrammes de flux du cycle de vie d'un composite à matrice polymérique renforcé à fibres de carbone (PRFC) pour les deux scénarios abordés dans cette étude.

Le scénario sans recyclage (Figure 6.3) est composé de deux cycles de vie en parallèle, l'un en fibre longue et l'autre en fibre courte, afin qu'il puisse être comparé avec celui du recyclage (Figure 6.4). En effet, dans le procédé de vapo-thermolyse, les fibres récupérées en sortie du réacteur sont nécessairement réduites en longueur. Leur réutilisation dans la formulation d'un nouveau composite demande la mise en œuvre d'un procédé adapté à la taille de ces fibres courtes. Il est aussi impératif que les deux scénarios suivent la même unité fonctionnelle, c'est-à-dire, 2 kg de composite (1kg de composite fibre longue et 1kg de composite fibre courte).

Dans la filière sans recyclage des composites, les deux cycles identifiés, se déroule de la même manière (Figure 6.3 : cycle 1 et cycle 2). Les fibres de carbone neuves, longues et courtes, sont mises en forme avec la résine (PA6) pour produire 1 kg de composite dans

chaque cycle. La seule différence entre ces deux cycles parallèles est le procédé de fabrication du composite, approprié à chaque type de fibre de départ. Ensuite, les composites passent par l'étape d'utilisation et après sont mis en fin de vie (50 % de décharge et 50 % d'incinération).



Figure 6.3 – Diagramme de flux pour le scénario sans recyclage

Dans le cas avec recyclage (Figure 6.4), les déchets composites (1kg composite PA6) sont transportés au site de traitement et découpés par une machine à jet d'eau pour entrer dans le four de vapo-thermolyse. En sortie du procédé de recyclage les fibres de carbone sont récupérées pour reproduire à nouveau 1kg de composite. On suppose que le recyclage de la fibre a lieu une seule fois. Au final, les composites fibres courtes usagés sont éliminés (50 % mise en décharge et 50 % incinération).



Figure 6.4 – Diagramme de flux pour le scénario avec recyclage

Dans une ACV, lorsqu'une étape de recyclage se présente, les bénéfices et impacts environnementaux engendrés par le processus de recyclage ou de la réutilisation doivent être répartis entre :

- le système produisant les déchets valorisables en fin de vie (1)
- le système en aval, qui valorise ces déchets (2).

Cette démarche est nommée « allocation des impacts ». En effet, si l'ACV est réalisée uniquement sur le deuxième scénario (Figure 6.4) les impacts du premier cycle, avec le procédé de recyclage (Figure 6.4 – Cycle 1), sont à comparer avec le cycle 2 où les composites sont fabriqués à nouveau et mis en fin de vie après leur utilisation (Figure 6.4 – Cycle 2). C'est à ce stade que doivent être repartie les bénéficies et impacts environnementaux engendrés par le processus de recyclage. Ces problèmes d'allocation se posent car, aujourd'hui, il n'y a pas de consensus au niveau national ou international sur la manière de comptabiliser et d'affecter les impacts et bénéficies des procédés liés au recyclage. Les résultats sont très variables selon les méthodes et règles utilisées.

Le choix méthodologique adopté dans notre étude, de comparer un scénario sans recyclage (deux cycles en parallèle) avec un autre où l'étape de recyclage a été prise en compte, évite cette problématique d'allocation.

## 6.4 CALCUL DE L'INVENTAIRE : recueil de données et hypothèses

Il s'agit de recenser pour les deux différents scénarios les flux de matières et d'énergie aux frontières d'un système qui répond à l'unité fonctionnelle « 2kg de composites avec une durée de vie de 10 ans. »

Différents composites ont été étudiés dans le cadre de la thèse. Notre étude ACV a été réalisée en prenant en compte comme produit le composite PA6, une fois que les conditions opératoires, ainsi que les entrants et sortants du procédé de vapo-thermolyse ont été bien maitrisés. Les résultats sur le pilote de vapo-thermolyse ont montré que les fibres récupérées apparaissent propres avec un taux de dégradation de la résine supérieure à 99 % et conservent plus de 80 % de leur résistance à la traction. D'après la fiche technique du fournisseur, le composite PA6 présente 45 % en masse de résine et 55 % en fibres de carbone.

L'analyse de l'inventaire de flux est établie sur les processus élémentaires dans les différentes phases des systèmes. Nous identifions la phase de fabrication, la phase d'utilisation, la phase de recyclage et la phase de fin de vie (Figure 6.3 et Figure 6.4). Dans notre cas, la phase d'utilisation n'a pas été intégrée dans l'inventaire, car on suppose que les types de composites ont respectivement la même utilisation et qu'en conséquence, les impacts de cette phase sont identiques dans les deux scénarios. La phase de fabrication décrit notamment les différents processus de fabrication des matières premières (précurseurs PAN, résines), des semi-produits (fibres de carbone), et des produits finaux (composites). L'étape de recyclage inclut le procédé de découpage préalable au recyclage et le four vapothermolyse. Il est fait l'hypothèse que les fibres récupérées sont prêtes à être réutilisées sans nécessiter de traitement de surface complémentaire (YE, 2012). Pour terminer, la phase de fin de vie, correspond bien au scénario de déchets trouvé en France avec 50 % décharge et 50 % incinération.

Les données sont issues de résultats expérimentaux (Chapitre 4 - échelle Pilote), les fiches techniques et la littérature. Les flux ont été modélisés avec le logiciel SimaPro en utilisant la base de données Ecoinvent V3.

#### 6.4.1 Phase de fabrication

On rappelle que l'unité fonctionnelle est 2 kg de composite partagés en 1 kg de composite en fibre longue et 1 kg de composite en fibre courte. Le composite choisi est composé de 55 % en masse de fibres de carbones et 45 % en résine.

On suppose que les fibres de carbone et les composites sont fabriqués sur le site de l'entreprise Toray Carbon Fibers Europe SA, à Pau, France. Les mèches de polyacrylonitrile (PAN) sont utilisées comme matière première pour la fabrication des fibres de carbone. D'après Griffing and Overcasch (2010) pour produire 1 Kg de fibre de carbone, 1,82 kg de PAN sont nécessaires. L'énergie utilisée dans la fabrication des fibres de carbone est d'environ 286 MJ/kg (SONG et al, 2009). La plupart de cette énergie est consommée dans les étapes de carbonisation et graphitisation qui se font à très hautes températures. Le Tableau 6.1 ci-dessous présente l'inventaire de la fabrication des fibres de carbone pour les deux scénarios : sans recyclage (SR) et avec recyclage (AR).

Phase de fabrication de la fibre de carbo	one	
	Sans Recyclage	Avec Recyclage
Entrants	Masse (Kg)	Masse (Kg)
Polyacrylonitrile	2	1
Résine époxy	0,011	0,0055
Azote (N <sub>2</sub> )	11	5,5
Eau $(H_2O)$	3,168	1,584
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,022	0,011
Electricité (haut voltage) produite en France	Énergie (MJ)	Énergie (MJ)
Filage-stabilisation-carbonisation-graphitisation-traitement de surface-ensimage	314,6	157,3
Sortants	Masse (kg)	Masse (kg)
Fibre de carbone	1,1	0,55
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,02189	0,010945
Ethane $(C_2H_6)$	0,00001111	0,000005555
Ammoniac (NH <sub>3</sub> )	0,001276	0,000638
Cyanure d'hydrogène (HCN)	0,01727	0,008635
Monoxyde de carbone (CO)	0,003564	0,001787
Dioxyde de carbone (CO2)	1,1143	0,55715

Tableau 6.1 - Inventaire de la fabrication des fibres de carbone

Il est observé dans le Tableau 6.1 dans le scénario avec recyclage que la production de la fibre de carbone est moitié moindre que pour le cas sans recyclage, car les fibres récupérées après la vapo-thermolyse sont réutilisées (voir Figure 6.4). Comme précisé précédemment, avec le procédé de vapo-thermolyse, une dégradation de la résine de plus de 99 % est obtenu, ce qui permet supposer que les fibres sont récupérées propres et sans pertes.

Une fois les fibres fabriquées, la résine est ajoutée pour mettre en forme le composite. Parmi les procédés de fabrication existant, deux ont été choisis en fonction de la taille des fibres utilisées. D'une part, la pultrusion est appropriée aux fibres longues (>50 mm). C'est un procédé continu qui permet de produire des profilés de PRFC en grande série. D'autre part, le procédé d'injection est bien connu pour être plus adapté aux composites à fibres courtes et mi-longues. C'est pour ce procédé que Boulanghien (2014), a ré-utilisé des fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse, dans la formulation de composites thermoplastiques.

La résine polyamide 6 - PA6 est fournie par Toray Resin Co. (Indiana, Etats-Unis). Il faut donc considérer les étapes de transport (navire et camion) jusqu'au site de Pau - France, où a lieu la fabrication du composite. Les Tableau 6.2 et Tableau 6.3 affichent, respectivement, l'inventaire de la fabrication des composites et les hypothèses de transport liées à cette étape.

	Phase de	fabrication des comp	osites			
Scénario Sans Recyclage						
Matériaux entrants	Matériaux sortants	Masse (Kg)				
Fibres longues neuves	0,55	Pultrusion	Composite DA 6	1		
Résine PA6	0,45	3,1	Composite PA o			
Fibres courtes neuves	0,55	Injection	Composite DA 6	1		
Résine PA6	0,45	19	Composite PA 6	1		
	Scé	nario Avec Recyclage				
Matériaux entrants	Masse (Kg)	Energie (MJ) (SONG et al., 2008)	Matériaux sortants	Masse (Kg)		
Fibres longues neuves	0,55	Pultrusion	Commenter DA (	1		
Résine PA6	0,45	3,1	Composites PA 6	1		
Fibres courtes récupérés	0,55	Injection	Compositos DA 6			
Résine PA6	0,45	19	Composites FA 0	1		

Fableau (	6.2 –	Inventaire	de la	fabrication	des	composites
-----------	-------	------------	-------	-------------	-----	------------

Transport résine PA6				
Etapes	Camion (km)	Navire (Km)		
Indiana → Port de Boston (Etats-Unis)	1700	-		
Port de Boston → Port de Bordeaux (France)	-	5000		
Bordeaux <b>→</b> Pau (France)	300	-		
Total	2000	5000		

Tableau 6.3 – Hypothèses de transport de la résine PA6

#### 6.4.2 Phase de recyclage

La phase de recyclage est divisée en deux parties : le découpage des composites et le procédé de vapo-thermolyse. Le recueil des données fiables et la description détaillée des processus élémentaires de cette étape sont cruciaux pour l'étude comparative entre les deux scénarios.

#### 1. Découpage des composites

Le découpage est nécessaire pour diminuer la taille des composites usagées afin de faciliter l'alimentation et l'efficacité du traitement par vapo-thermolyse. Etant donnée que les matériaux composites ne sont pas des matériaux homogènes et qu'ils sont renforcés pour une meilleure résistance, leur découpe nécessite une approche différente par rapport à celle appliquée pour la découpe des céramiques ou des métaux, par exemple. C'est pour cette raison qu'une machine de découpage au jet d'eau Byjet Pro 3015 a été choisi (voir annexe X). La découpe au jet d'eau présente plusieurs avantages. Elle ne génère pas de zones affectées thermiquement ou ne laisse pas d'arêtes rugueuses (bavures) nécessitant des retouches, comme avec d'autres machines de découpe.

La Byjet Pro 3015 est une machine robuste (9850 kg) utilisée surtout pour l'usinage de matériaux composites à grande échelle. Cependant, notre étude est basée sur l'échelle pilote, où le four de vapo-thermolyse a une capacité de traitement de seulement 1 kg par jour. Il a alors été supposé qu'une partie seulement du temps de travail de la machine soit dédié à la découpe des composites usagées. Le pourcentage d'utilisation de la machine a été calculé, en prenant comme base la dimension souhaitée des pièces composites à la sortie (5 x 5 x 0,028 cm). Ce calcul est décrit en détail dans l'annexe X.

On rappelle qu'il est envisagé de traiter 3 000 kg de déchets composites par vapothermolyse pendant 10 ans. Les matières premières nécessaires à la construction de la machine, l'eau utilisée et l'énergie consommée à l'usage sont amorties sur une durée de 10 ans et par rapport au pourcentage d'utilisation globale de la machine. L'inventaire de l'étape de découpage, ainsi qu'un exemple de calcul des matériaux entrants, sont présentés dans le Tableau 6.4.

Machine de découpage de composites				
Matériaux entrants	Masse (Kg)			
Composites usagés	1			
Acier inoxydable (85%)*	0,0267			
Aluminium (10%)*	0,0031			
Cuivre (5%)*	0,0016			
Eau du robinet*	0,3972			
Electricité en France	Énergie (MJ)			
Energie consommée par la découpe au jet d'eau *	17,64			
Matériaux sortants	Masse (kg)			
Composites dimensionnés	1			
Transport	(kg.km)			
Transport Composite par camion	600			
Masse de la machine de découpage : 9850 Kg				

Tableau 6.4 – Inventaire de l'étape de découpage des composites

Masse de la machine de découpage : 9850 Kg Pourcentage d'utilisation : 0,958 % \*estimé par rapport au pourcentage d'utilisation

Le pourcentage d'utilisation de la machine a été estimé à 0,958 % (voir annexe X). D'après la fiche technique, l'acier inoxydable est une des matières de construction de la machine. Il représente 85 % du pois total de la machine. Ainsi, sa répartition par rapport à l'unité fonctionnelle est calculée ci-dessous.

Masse d'acier inoxydable = 
$$\frac{\frac{0.958}{100} \times 9850 \ kg \times \frac{85}{100}}{\frac{3000 \ kg}{1 \ kg}} = 0.0267 \ kg$$

Ce même calcul a été réalisé pour l'inventaire de l'aluminium et du cuivre. La machine de découpe utilise  $(4,4 \text{ m}^3)$  d'eau. Elle est recyclée et réutilisée à maintes reprises. Cependant, il est supposé une perte d'eau de 1 m<sup>3</sup> par mois. Il faut donc considérer le remplacement de cette quantité d'eau perdue.

Masse d'eau = 
$$\frac{(4400 \ kg + 120000 \ kg) \times \frac{0.958}{100}}{\frac{3000 \ kg}{1 \ kg}} = 0,3972 \ \text{Kg}$$

Il est difficile de déterminer une distance pour le transport entre le site de production de composites usagés et le site de recyclage. Néanmoins, avec la collaboration des industriels, cette distance a été estimée à 600 km. Il est prévu de recueillir ces déchets composites à Marseille et de les transporter jusqu'au site de vapo-thermolyse industriel de Brevans dans le Jura français, où aura lieu l'étape de recyclage par vapo-thermolyse.

## 2. Le procédé de vapo-thermolyse

Les matériaux de construction du four de vapo-thermolyse sont aussi amortis sur une durée de 10 ans et mis à l'échelle de l'unité fonctionnelle (Tableau 6.5).

Les déchets composites sont introduits dans le four chauffé sous atmosphère inerte (azote) et en présence de vapeur d'eau. Ils sont maintenus à la température idéale de dégradation de la résine pendant 2h. Les quantités d'azote et d'eau ont été estimées sur les conditions optimales déterminées lors des essais à l'échelle pilote (ratio eau/composite = 1,6 et débit d'azote = 10 L/min = 700 g/h).

Procédé de vapo-thermolyse				
Matériaux entrants	Masse (Kg)			
Composites usagés dimensionnés	1			
Azote	1,4			
Eau	1,6			
Acier inoxydable (95%)*	0,1267			
Aluminium (4%)*	0,0053			
Laine de roche (1%)*	0,0013			
Verre**	0,0033			
Electricité produite en France	Énergie (Mj)			
Vapo-thermolyse (2h) : Puissance four 7,5 kW	54			
Matériaux sortants	Masse (kg)			
Fibres de carbone récupérées	0,55			
TOTAL des gaz (condensés + non-condensés ; hors vapeur $H_2O$ )	0,45			
Gaz condensés (liquide)	0,117			
Gaz non-condensés (gaz)	0,333			
*actimá par rapport à massa total da la machina : 400 kg				

Tableau 6.5 – Inventaire de l'étape de vapo-thermolyse

estimé par rapport à masse total de la machine : 400 kg

\*\* verre utiliser dans le réacteur double enveloppe pour condenser les gaz : 10 kg

Comme décrit précédemment à l'échelle pilote, durant la vapo-thermolyse les composites se décomposent en deux phases : une phase solide, dont on obtient les fibres de carbone recyclées ; une phase gazeuse constituée d'une fraction condensable et d'une fraction non condensable (voir Tableau 6.5). Ces quantités sont calculées en prenant comme base les analyses de caractérisation et le bilan de matière réalisée (voir Chapitre 5 - Caractérisation).

La fraction condensable organique a été caractérisée par GC-MS afin d'identifier ses composants. L'une des solutions envisagée pour ces rejets liquides est leur valorisation énergétique sous forme de combustible. La détermination du pouvoir calorifique du liquide obtenu reste à réaliser. Dans le cadre de notre ACV, ces rejets liquides sont considérés comme des impacts évités équivalent à du fioul.

Les gaz non-condensables sont constitués principalement d'hydrocarbures, dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et monoxyde de carbone (CO). Il est supposé que ces gaz passent ensuite par une torchère. Les torchères permettent de brûler les gaz résiduels de procédés chimiques ou de décomposition de matières organiques, soit pour les éliminer, soit par mesure de sécurité. Ils sont dégagés dans l'atmosphère sous forme de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). La quantité de CO<sub>2</sub> déterminée, à partir de la réaction de combustion de chaque gaz, est présentée dans le Tableau 6.6.

Cependant cette pratique a un effet négatif pour l'environnement. Elle implique un certain gaspillage d'énergie et accentue la production de gaz à effet de serre. Par contre, l'utilisation d'une chaudière à combustion apparaît comme une autre solution plus fiable et durable pour ces rejets gazeux. L'énergie libérée par la combustion de ces gaz pourrait sévir à produire de la chaleur, qui pourrait être transmise ensuite à des circuits reliés à des émetteurs de chaleur (radiateurs, planchers chauffants) et/ou à un dispositif d'alimentation en eau chaude. La chaleur de réaction (pouvoir énergétique) produit pour chacun des gaz, mentionnés dans le Tableau 6.6, permet de calculer la quantité d'énergie potentiellement récupérée. Le traitement de 1 kg de composite par vapo-thermolyse permet de générer environ 0,76 kWh d'énergie. Le calcul a été réalisé avec les pourcentages massiques de chaque gaz estimés d'après les analyses de micro-GC lors du chapitre précédente (Chapitre 5 caractérisation – section 5.3.2)

Gaz	% *	Masse (kg)	Réaction de combustion	CO <sub>2</sub> (kg)	ΔH (kJ/mol)	Energie (kWh)
H <sub>2</sub>	0,6	0,0019	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	0	285,9	0,08
$\mathrm{CH}_4$	0,1	0,0002	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	0,0005	890,4	0,003
CO	26,8	0,0894	$\rm CO + 1/2O_2 \rightarrow \rm CO_2$	0,1404	283	0,25
$\rm CO_2$	63,3	0,2107	-	0,2107	-	-
$C_2H_4$	2,4	0,0079	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	0,0247	1411	0,11
$C_2H_6$	1,5	0,0049	$C_2H_6 + 7/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	0,0143	1560	0,07
$C_3H_6$	5,4	0,0181	$C_3H_6 + 9/2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	0,0568	2058	0,25
TOTAL	100	0,333		0,4474		0,76

Tableau 6.6 – Inventaire fraction gazeuse non-condensable

\*pourcentage massique (basées sur les analyses micro-GC)

## 6.4.3 Phase de fin de vie

On rappelle que le scénario sans recyclage est composé de deux cycles parallèles : l'un composite à fibres longues (1 kg) et l'autre composite à fibres courtes (1kg). Les déchets composites sont directement mis en fin de vie après leur usage. En contrepartie dans le scénario avec recyclage la première étape de fin de vie est évitée grâce à l'étape de recyclage. Finalement seules les composites fabriqués avec les fibres récupérées sont mis en fin de vie. D'après Witik (2013), une distance moyenne de 100 km vers la fin de vie a été estimée.

Fin de vie des composites				
	Scénario sans recyclage	Scénario avec recyclage		
Matériaux entrants	Masse (Kg)	Masse (Kg)		
Composites usagés	2	1		
Transport	Kg.km	Kg.km		
Transport composite (Camion)	400	100		
Scénario des déchets	%	%		
L'enfouissement en France	50%	50%		
L'incinération	50%	50%		

Tableau 6.7 – Inventaire de la phase de fin de vie

Le scénario de fin de vie est représentatif de la fin de vie moyenne actuelle des déchets ménagers (en mélange) en France. Sur cette base, on peut extrapoler en supposant une répartition 50% - 50% entre l'incinération et la mise en décharge. Entre 1993 et 2007, la composition globale des ordures ménagères a peu changée. Les grandes catégories sont les déchets putrescibles (32,2 %), les papiers-cartons (21,5 %), le verre (12,7 %), les plastiques (11,2 %), les textiles (10,6 %, dont les textiles sanitaires), les métaux (3 %) et divers matériaux composites ou non classés (8,9 %) (Source : Modecom 2007-2008, ADEME).

Une fois les processus élémentaires clairement décrits et les flux inventoriés, les étapes sont assemblés pour former les cycles de vie complets (Figure 6.3 et Figure 6.4) et permet d'effectuer l'évaluation des impacts environnementaux potentiels.

## 6.5 EVALUATION DES IMPACTS

Cette étape de l'analyse du cycle de vie permet de traduire les informations obtenues dans l'inventaire en impact potentiel sur l'environnement. Différentes méthodes de calcul des impacts ont été élaborées. Elles sont constituées d'un ensemble d'impacts complémentaires, chacun de ces impacts traitant d'un effet particulier et l'ensemble des impacts devant illustrer la totalité des effets d'un système sur l'environnement. Ces méthodes sont, pour les plus connues : Eco-indicator 99, EPS 2000, CML-IA baseline 2001, IMPACT 2002+, EDIP 2003, Ecopoints 2006, ReCiPe2008, ILCD 2011, EPD 2013.

Dans notre étude, l'évaluation des impacts a été réalisée par le logiciel SimaPro et l'application de la méthode CML-IA baseline. Cette méthode est issue des travaux de Guinée et al. (2002). Elle tient son nom de l'Institute of environmental sciences de l'université de Leiden aux Pays-Bas (Centrum voor milieu Leiden). Cette méthode très utilisée en France, pour laquelle il existe un large consensus, se focalise sur des impacts midpoint dont les facteurs sont régulièrement mis à jour (QUERINI et al., 2012). La méthode CML-IA baseline propose de relier l'ensemble de l'inventaire du cycle de vie via 11 indicateurs environnementaux.

- 1. Epuisement des ressources abiotiques (éléments) : kg Sb eq
- 2. Epuisement de ressources abiotiques (énergie fossiles) : MJ

Le potentiel d'épuisement abiotique (ADP – Abiotic Depeletion Potential) exprime la consommation de ressources par rapport au stock mondial et en fonction de la consommation actuelle de celui-ci. Il est exprimé par rapport à l'épuisement de l'antimoine (kg équivalent antimoine/kg d'extraction). Echelle géographique : globale

3. Réchauffement climatique : kg CO<sub>2</sub> eq

Les indicateurs sont exprimés en potentiel de réchauffement climatique (GWP - Global Warming Potential) sur un période de 100 ans, en kg de dioxyde de carbone/kg d'émission. Echelle géographique : globale

4. Destruction de la couche de ozone : kg CFC-11 eq

L'indicateur de mesure de la dégradation potentiel de la couche d'ozone (ODP – Ozone Depletion Potential) se définit comme la contribution à la destruction de l'ozone stratosphérique d'une substance donnée par rapport à la destruction de l'ozone causée par une même quantité de CFC11 (Trichlorofluorométhane). La période de temps considérée est infinie et l'échelle géographique globale 5. Toxicité humaine : kg 1,4-DB eq

Les potentiels de toxicité humaine (HTP - Human Toxicity Potentials) sont calculés en décrivant la destination, l'exposition et les effets des substances toxiques sur une durée infinie. Ils sont exprimés en 1,4-dichlorobenzène équivalents/kg d'émission. L'échelle géographique varie entre locale et globale.

6. Ecotoxicité en eau douce : kg 1,4-DB eq

7. Ecotoxicité marine : kg 1,4-DB eq

8. Ecotoxicité terrestre : kg 1,4-DB eq

Ces trois catégories concernent les impacts sur les écosystèmes aquatiques et terrestres à cause des émissions de substances toxiques. Les potentiels d'écotoxicité sont aussi calculés en décrivant la destination, l'exposition et les effets des substances toxiques sur une durée infinie. Ils sont exprimés en 1,4-dichlorobenzène équivalents/kg d'émission. Ces indicateurs sont appliqués au niveau globale/continentale/régionale et local.

9. Formation d'ozone photo chimique : kg  $C_2H_4$  eq

Cet impact caractérise les dommages causés par des substances réactives (principalement l'ozone) à la santé et sur les écosystèmes. Le potentiel de formation de l'ozone troposphérique (POCP -Photochemical Ozone Creation Potential) pour les émissions des substances dans l'air est exprimé en kg d'éthylène équivalents/kg d'émission. La durée considérée est de 5 jours et l'échelle géographique varie entre locale et continentale.

10. Acidification : kg SO2 eq

Les substances acidifiantes provoquent une large gamme d'impacts sur les sols, eaux souterraines, eaux de surface, organismes, écosystèmes et les matériaux. Les potentiels d'acidification (AP - Acidification Potentials), pour les émissions dans l'air, sont calculés en considérant la destination et le dépôt de substances acidifiantes sur une durée infinie. Ils sont exprimés en kg SO<sub>2</sub> équivalents/kg d'émission. L'échelle géographique varie entre locale et continentale.

11. Eutrophisation : kg PO<sub>4</sub> eq

L'eutrophisation est le phénomène d'apports de nutriments dans un milieu entraînant un déséquilibre écologique. Le potentiel d'eutrophisation (NP – Nutrification Potential) est exprimé kg  $PO_4$  équivalents/kg d'émission. La destination et exposition ne sont pas incluses dans le calcul. Le temps considéré est infini et l'échelle géographique varie entre local et continentale.

Afin de vérifier la robustesse de nos résultats obtenus en utilisant la méthode CML-IA baseline, un autre modèle d'évaluation d'impacts potentiels a été utilisé à la fin de l'étude. La méthode ILCD 2011 a été mise au point par la commission européenne (European Commission – Joint Research Centre). Une nouvelle liste des méthodes recommandées a été créée, pour chaque catégorie d'impacts, en prenant comme base les méthodes déjà existantes. Il propose 16 indicateurs environnementaux midpoint.

Les impacts environnementaux peuvent être évaluées de différentes façons. Les méthodes d'évaluation de ces impacts potentiels sont appelés modèles de caractérisation (équation (6.1)). Pour chacun d'entre eux, ces méthodes modélisent les effets polluants des substances afin de déterminer pour chacune d'elles un facteur de caractérisation. A partir de ces facteurs de caractérisation certaines méthodes proposent de réaliser des normalisations et des pondérations afin de s'adapter au contexte locale et/ou sociale. Les phénomènes de pollution étant complexes à simuler, les modèles peuvent varier, bien qu'ils soient basés sur des bases scientifiques communes (RENOU, 2006).

## 6.6 ANALYSE DES RESULTATS

Les résultats ont été déterminés par caractérisation des impacts. Cette méthodologie calcule directement les impacts à partir des flux et de facteurs de caractérisation, et ne privilégie aucun impact par rapport aux autres. C'est pourquoi les graphiques sont présentés en comparaison sur une base 100.

#### 6.6.1 Interprétation des résultats obtenus avec la méthode CML-IA baseline

Les impacts du cycle de vie pour 2kg de composite ont été calculés pour les deux scénarios. La Figure 6.5 présente la comparaison entre les scénarios sans recyclage (en rouge) et avec recyclage (en bleu), sur l'ensemble des 2 cycles de vie.



Figure 6.5 - Comparaison entre les deux scénarios

L'évaluation des impacts montre que la filière avec recyclage est moins impactante sur 8 indicateurs. En effet, pour les trois autres indicateurs (l'épuisement des ressources abiotiques, la toxicité humaine et la écotoxicité marine) la différence d'impacts entre les scénarios sans et avec recyclage n'est pas assez significative (moins de 20%) pour conclure. Dans une ACV, les écarts inférieurs à 20 %, ne sont pas suffisants pour conclure avec certitude. Il faut toujours considérer les incertitudes des données d'entrées et des méthodes d'évaluation d'impacts. La qualité de nos données sera évaluée ultérieurement, à la fin de ce chapitre, avec la réalisation de la Matrice « pedigree » de Weidma et Wesnæs (voir section 6.6.2.2).

Toutefois, d'un point de vue global, le scénario avec recyclage est moins néfaste pour l'environnement. Il réduit les entrants et les sortants du procédé de fabrication de la fibre. Le recyclage de cette dernière permet notamment d'économiser de l'énergie et des matières premières. Afin d'explorer les sources des impacts pour chaque scénario, une série d'analyses a été effectuées sur quelques étapes (phase de fabrication, phase de recyclage,...) du cycle de vie.

## 6.6.1.1 Phase de fabrication du composite (fibre neuve)

La Figure 6.6 montre que, lors de la fabrication du composite neuf, c'est la production de la fibre de carbone (en bleu) qui participe le plus aux différents impacts environnementaux potentiels.

Ensuite, en regardant les impacts ne concernant que l'étape de fabrication de la fibre neuve dans la Figure 6.7, il est observé que l'origine de leurs impacts est liée surtout à la consommation d'énergie (en vert) pour sa fabrication. Les matières premières PAN (en bleu) et les entrants du procédé de fabrication (en rouge) sont également des sources importantes. Cette phase a lieu deux fois pour le scénario sans recyclage, ce qui peut justifié les impacts supérieures dans 8 sur 11 catégories par rapport au scénario avec recyclage, Figure 6.5



Figure 6.6 – Impacts liés à l'étape de fabrication du composite neuf



Figure 6.7 – Impact liés à la fabrication de la fibre de carbone neuve

## 6.6.1.2 Phase de recyclage

Comme décrit précédemment, dans la filière avec recyclage il y a aussi la phase de valorisation. Cette phase correspond à trois parties : le transport des composites usagés au site de recyclage, le découpage de ces composites et le procédé de vapo-thermolyse avec ses entrants et sortants. Il est donc intéressant d'analyser les impacts de cette phase. Tout d'abord l'ensemble de l'étape de recyclage a été analysé.



Figure 6.8 – Impacts liés à l'étape de recyclage

Il est constaté dans la Figure 6.8 ci-dessus, que le découpage des composites (en rouge) et la vapo-thermolyse (en vert) sont les sous-étapes à l'origine des plus forts impacts environnementaux potentiels. Ces deux processus élémentaires ont alors été analysés séparément (Figure 6.9 et Figure 6.10).



Figure 6.9 – Impacts liés au découpage au jet d'eau



Figure 6.10 – Impacts liés à la vapo-thermolyse

D'après les Figure 6.9 et Figure 6.10, il est observé que l'énergie (en vert) nécessaire au recyclage est une des principales sources d'impacts potentiels de cette phase sur l'environnement. Toutefois, cette énergie ne représente que 45 % de celle utilisée dans la fabrication des fibres neuves. Cela sera montré ensuite avec un bilan énergétique pour l'électricité sur l'ensemble du cycle de vie dans les deux scénarios (section 6.6.1.4).

Suivent ensuite les matériaux de construction de la machine de découpe et du four de vapo-thermolyse (en bleu) qui sont également une source importante d'impacts, principalement pour les catégories : « épuisement des ressources abiotiques », « toxicité humaine » et « écotoxicité marine ». Le cuivre et l'acier sont les matériaux les plus impactants pour l'épuisement des ressources abiotiques et la toxicité humaine, alors que l'aluminium est le principal responsable des impacts pour la écotoxicité marine (voir analyse de l'inventaire de la phase de recyclage – section 6.4.2). En réalité ces impacts surviennent lors de la production de ces matériaux.

Les Figure 6.9 et Figure 6.10 montrent aussi que pour tous les autres indicateurs d'impacts environnementaux potentiels, l'eau (en rouge) n'a pas d'influence significative par rapport à l'azote et à l'énergie. Dans la phase de vapo-thermolyse, les gaz issus du procédé (en orange), transformés en  $CO_2$  par combustion, génèrent peu d'impacts pour le réchauffement climatique (kg  $CO_2$ eq).

#### 6.6.1.3 Comparaison entre la phase de recyclage et la fabrication du composite neuf

Dans le but de situer les impacts de la phase de recyclage, l'ensemble de cette étape a été comparée avec la phase de fabrication du composite en utilisant les fibres neuves.



Figure 6.11 – Comparaison des impacts entre la fabrication du composite (fibres neuves) et l'étape de recyclage

Bien que la phase de recyclage produit des impacts potentiels, comme aperçu dans les analyses précédentes, la Figure 6.11 montre que ces impacts (en bleu) sont encore inférieurs aux impacts produits lors de la fabrication du composite avec l'utilisation des fibres neuves (en rouge). La phase de fabrication du composite avec des fibres neuves génère environ 50 % plus d'impacts dans 8 sur 11 catégories. Cela est dû au fait d'une consommation d'énergie beaucoup plus élevée et également de l'utilisation des matières premières (PAN) dans la fabrication des fibres neuves, comme déjà démontré antérieurement (Figure 6.7).

## 6.6.1.4 Bilan énergétique pour l'électricité

Un bilan de consommation d'électricité a été réalisé pour les deux scénarios, avec chaque étape du cycle de vie (voir Figure 6.12). Dans l'étape de fabrication le scénario avec recyclage permet de consommer moins d'énergie puisqu'il évite la fabrication d'une nouvelle fibre. Néanmoins, le procédé de vapo-thermolyse et le découpage des composites nécessitent une nouvelle demande de l'électricité. Malgré cette demande supplémentaire, la filière avec recyclage consomme globalement moins d'énergie. Le scénario de valorisation produit également de la chaleur à partir de la combustion des gaz en sortie de la vapo-thermolyse. Cette chaleur fatale n'est à ce jour pas récupérée et constitue une voie d'amélioration.



Figure 6.12 – Bilan énergétique pour l'électricité pour les deux scénarios

## 6.6.1.5 Comparaison entre les deux scénarios sans matériaux de construction

Les analyses réalisées précédemment ont démontrés, que les matériaux de construction de la machine de découpe et du four de vapo-thermolyse, constitues des sources d'impacts importantes. Ces matériaux augmentent les impacts environnementaux potentiels du scénario avec recyclage, surtout pour les catégories d'impacts « épuisement de ressources abiotiques », « toxicité humaine » et « écotoxicité marine » (voir Figure 6.9 et Figure 6.10).

Finalement, une nouvelle comparaison entre les scénarios sans et avec recyclage a été effectuée. Cette fois-ci, les matériaux de construction de la machine de découpage et du four de vapo-thermolyse n'ont pas été considérés (Figure 6.13). En effet, toutes les données collectées dans l'analyse de l'inventaire n'ont pris en compte aucune machine utilisée lors du procédé de fabrication de la fibre neuve et des composites, à cause de données incomplètes.



Figure 6.13 - Comparaison entre les deux scénarios sans matériaux de construction

Si l'on soustrait les matériaux de construction, les impacts environnementaux du scénario avec recyclage (en bleu) diminuent, principalement ceux qui sont liées à la toxicité humaine et à l'écotoxicité marine. La toxicité humaine, par exemple, présente une réduction significative de 30 % (Figure 6.5 et Figure 6.13). Ce scénario est désormais moins impactant, que celui sans recyclage, dans 10 catégorie sur 11.

Bien que les impacts liés à l'épuisement des ressources abiotiques aient diminué, ils restent encore très proches dans les deux scénarios. L'écart n'est pas encore suffisant pour conclure au niveau de cet indicateur. En réalité, en regardant les étapes de la fabrication du composite (Figure 6.6), on constate que la production de la résine polyamide 6 (PA6) (en rouge) engendre aussi des impacts importants pour cette catégorie. De plus, les impacts liés à l'épuisement des ressources abiotiques pour l'ensemble du cycle de vie du scénario avec recyclage, sont présentés ci-dessous, dans la Figure 6.14. Les impacts du polyamide 6 (en rouge) sont alors beaucoup plus importants que les impacts des matériaux de construction de la machine de découpe et du four de vapo-thermolyse (en bleu clair). On remarque que les scénarios sans et avec recyclage utilisent les mêmes quantités de résine PA6 pour produire 2 kg de composite chacun. Cela explique le fait que les impacts d'épuisement de ressources abiotiques soient presque similaires dans les deux cas étudiés et ne changent pratiquement pas avec ou sans les matériaux de construction.



Figure 6.14 - Impacts de l'ensemble du cycle de vie du composite pour l'épuisement des ressources abiotiques – scénario avec recyclage

## 6.6.2 Fiabilité de l'étude

## 6.6.2.1 Evaluation des impacts avec la méthode ILCD 2011

Afin de vérifier la fiabilité de nos résultats, une autre méthode d'évaluation des impacts a été utilisée. La méthode ILCD 2011 a été choisie pour réaliser cette comparaison. Les résultats obtenus par cette nouvelle méthode pour l'évaluation des impacts entre le scénario avec et sans recyclage, sont présentés dans la Figure 6.15 et la Figure 6.16.

La méthode ILCD 2011 présente plus de catégories d'impacts que le modèle CML-IA baseline. Par exemple, la toxicité humaine est divisée en deux sous-catégories : cancérigènes et non cancérigènes.

Toutefois, les résultats obtenus avec cette méthode sont équivalents et très proches de ceux déterminés avec la méthode CML-IA baseline (voir Figure 6.5). Les valeurs d'impacts, pour certaines catégories (changement climatique, destruction de la couche de ozone, acidification) sont similaires avec les deux méthodes d'évaluations.

De plus, il est aussi observé, que les écarts entre les deux scénarios pour la toxicité humaine non cancérigène, l'eutrophisation de l'eau douce, et l'épuisement des ressources minérales et fossiles, ne sont pas suffisamment significatif pour conclure.



Figure 6.15 - Comparaison entre les deux scenarios avec la méthode ILCD 2011

Comme démontré précédemment, les impacts issus de notre scénario pour ces trois indicateurs dépendent fortement des matériaux utilisés dans la construction de la machine de découpage et du four de vapo-thermolyse. Si ces matériaux sont exclus du périmètre, les deux méthodes d'évaluation montrent que les impacts globalement et plus précisément ceux de la toxicité humaine, diminueront considérablement. Désormais, le scénario avec recyclage devient moins impactant pour toutes les catégories, comme on peut le voir sur la Figure 6.16.



Figure 6.16 - Comparaison entre les deux scenarios sans matériaux de construction avec la méthode ILCD 2011
## 6.6.2.2 Matrice de Weidma et Wesnæs

La qualité des données établies dans l'inventaire est aussi un facteur important afin de garantir la fiabilité des résultats. Bien qu'aucune méthode spécifique ne soit actuellement prescrite par les normes ISO, une évaluation de la qualité de données est préconisée. Il est possible d'utiliser une *« matrice pedigree »* (WEIDEMA et WESNAES, 1996). Elle décrit la qualité d'une donnée selon son origine, son mode de collecte et sa représentativité géographique, temporelle et technologique (QUANTIS et AGECO, 2011). Pour chacun de ces indicateurs, des scores allant de 1 (meilleur score) à 5 (score le plus mauvais) peuvent être attribués. Le Tableau 6.8 présente les critères et ses scores respectifs.

Score de qualité	1	2	3	4	5
Fiabilité	Données vérifiées basées sur des mesures	Données vérifiées partiellement basées sur des hypothèses ou données non vérifiées basées sur des mesures	Données non vérifiées partiellement basées sur des hypothèses	Estimation qualifiée (par exemple par un expert industriel)	Estimation non qualifiée
Exhaustivité	Données représentatives d'un échantillon suffisant d'entreprises sur une période adéquate	Données représentatives d'un petit nombre d'entreprises mais pour des périodes adéquates	Données représentatives pour un nombre adéquate d'entreprises mais pour des périodes plus courtes	Données représentatives mais pour un petit nombre d'entreprises et pour des courtes périodes ou données incomplètes pour un nombre adéquate d'entreprises et périodes	Représentativité inconnue ou données incomplètes provenant d'un petit nombre d'entreprises et/ou pour des périodes plus courtes
Correlation temporelle	Moins de 3 ans de différence avec l'année d'étude	Moins de 6 ans de différence	Moins de 10 ans de différence	Moins de 15 ans de différence	Age des données inconnu ou plus de 15 ans de différence
Corellation géographique	Données de la zone à l'étude	Données moyennes d'une zone plus large dans laquelle la zone à l'étude est incluse	Données d'une zone ayant des conditions similaires	Données d'une zone ayant des conditions légèrement similaires	Données d'une zone inconnue ou zone avec des conditions de production très différentes
Corellation technologique	Données d'entreprises, de processus et de matériaux à l'étude	Données de processus et matériaux à l'étude mais de différentes entreprises	Données de procesus et matériaux à l'étude mais de différentes technologies	Données sur processus ou matériaux relatifs mais de technologies identiques	Données sur processus ou matériaux relatifs mais de technologies différentes

Tableau 6.8 – Matrice de Weidema et Wesnæs

Plusieurs indicateurs de qualité des données ont été développés :

- *La fiabilité des données* qui découle de la méthode de mesure utilisée et des procédures de vérification.

- L'exhaustivité qui dépend du nombre d'entreprises considérées sur une période de temps donnée.

- Les corrélations géographiques, temporelles et technologiques qui indiquent si les données utilisées couvrent le lieu, la période et la technologie du processus étudié.

La matrice de Weidema et Wesnæs permet alors d'évaluer, visualiser et vérifier les données qui ont besoin d'être améliorées. Le Tableau 6.9 présente les données utilisées dans notre étude, la référence des données Ecoinvent et le score attribué à chaque donnée.

Flux	Ecoinvent V3	Unité	Données	Fiabilité	Exhaustivit é	Correlation temporelle	Corellation géographique	Corellation technologique
	Fabrication de	s fibres de	carbone					
Fibre de carbone	-	kg	1,1	2	3	2	3	3
Polyacrylonitrile	Polyacrylonitrile fibres (PAN), from acrylonitrile and methacrylate, prod. mix, PAN w/o additives EU-27 S	kg	2	2	3	2	3	3
Résine époxy	Epoxy resin, liquid {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,011	2	3	2	3	3
Azote (N <sub>2</sub> )	Nitrogen, liquid {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	11	2	3	2	3	3
Eau (H <sub>2</sub> O)	Tap water, at user {Europe without Switzerland}  market for   Alloc Def, U	kg	3,168	2	3	2	3	3
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Sulfuric acid {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,022	2	3	2	3	3
Electricité	Electricity, low voltage {FR}  market for   Alloc Def, U	Mj	314,6	2	3	2	3	3
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Substance	kg	0,02189	2	3	2	3	3
Ethane ( $C_2H_6$ )	Substance	kg	0,00001	2	3	2	3	3
Ammoniac (NH <sub>3</sub> )	Substance	kg	0,00128	2	3	2	3	3
Cyanure d'hydrogène (HCN)	Substance	kg	0,01727	2	3	2	3	3
Monoxyde de carbone (CO)	Substance	kg	0,00356	2	3	2	3	3
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	Substance	kg	1,11430	2	3	2	3	3
	Fabrication	n des comp	osites					
Résine PA6	Nylon 6 {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,9	1	2	2	2	1
Electricité (Procède de fabrication)	Electricity, low voltage {FK}  market for   Alloc Def, U	Mj	22,1	2	3	3	3	3
Transport PA.6 (Camion)	Transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO4 {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg.km	1800	4	4	1	2	-
Transport PA.6 (Navire)	Transport, freight, sea, transoceanic ship {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg.km	4500	4	4	1	2	-
Transport fibre courte (Camion)	Transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO4 {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg.km	495	4	4	1	2	-
	Découpage	des comp	osites					
Acier inoxydable (85%)	Steel, low-alloyed {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,002673525	2	2	2	2	2
Aluminium (10%)	Aluminium, primary, ingot {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,003145324	2	2	2	2	2
Cuivre (5%)	Copper {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,001572662	2	2	2	2	2
Eau du robinet	Tap water, at user {Europe without Switzerland}  market for   Alloc Def, U	kg	0,39723683	5	5	2	5	5
Transport Composite PA.6 (Camion)	Transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO4 {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg.km	600	4	4	1	2	-
Electricité (Découpage)	Electricity, low voltage {FR}  market for   Alloc Def, U	Mj	17,64	5	2	3	2	2
Acier inoxydable (Processus)	Sheet rolling, steel {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,002673525	2	2	2	3	3
Aluminium (Processus)	Sheet rolling, aluminium {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,003145324	2	2	2	3	3
Cuivre (Processus)	Wire drawing, copper {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,001572662	2	2	2	3	3
	Vapo-	thermolys	2					
Azote (nitrogen)	Nitrogen, liquid {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	1,4	1	1	1	1	1
Eau du robinet	Tap water, at user {Europe without Switzerland} market for   Alloc Def U	kg	1,6	1	1	1	1	1
Acier inoxydable (95%)	Steel, low-alloyed {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,126666667	2	2	2	2	2
Aluminium (4%)	Aluminium, primary, ingot {GLO}  market for   Alloc	kg	0,005333333	2	2	2	2	2
Laine de roche (1%)	Rock wool {GLO}  market for   Alloc Def, U	kg	0,001333333	2	2	2	2	2
Electricité (Vapo-thermolyse)	Electricity, low voltage {FR}  market for   Alloc Def,	Mj	54	1	1	1	1	1
Acier inoxydable (Processus)	Sheet rolling steel {GLO} market for   Alloc Def U	kσ	0.126666667	2	2	2	2	2
Aluminium (Processus)	Sheet rolling, steer (GLO) [ GLO] [ market for   Alloc	kg	0,005333333	2	2	2	2	2
Gaz non condensés	Substance	ko	0 333	1	1	1	1	1
Gaz condensés (fioul)	Heavy fuel oil {Europe without Switzerland}  market	kg	0,117	1	1	1	1	1
	IOI   Alloc Del, U	des come	sites					
Transport freight Jorry 16-32 metric ton EUROA								
Transport composite (Camion)	{GLO}  market for   Alloc Def, U	kg.km	400	3	3	2	3	-
L'enfouissement en France	Treatment of municipal solid waste (waste scenario) {CH}  Treatment of municipal solid waste, landfill   Alloc Def, U	%	50	2	2	1	3	2
L'incineration	Municipal solid waste (waste scenario) {FR}  treatment of municipal solid waste, incineration   Alloc Def, U	%	50	2	2	1	2	2

## Tableau 6.9 – Matrice de WEIDMA et WESNAES

Les données de notre étude sont en majorité de bonne qualité, principalement celles de la vapo-thermolyse. Ces données proviennent de plusieurs expériences réalisées, sur le four de vapo-thermolyse, lors de la détermination des paramètres optimaux du procédé.

Cependant les données liées à la machine de découpage et aux étapes de transports sont moins fiables et doivent être utilisées avec plus de précaution. En effet, pour la machine de découpage au jet d'eau, des hypothèses par rapport à quantité d'eau utilisée ont été établies à cause du manque des informations techniques. L'énergie nécessaire au fonctionnent de cette machine a été aussi estimée. Son calcul a été réalisé en considérant le pourcentage d'utilisation de la machine (section 6.4.2 – phase de recyclage). Les transports ont été déterminés en supposant la localité de l'entreprise de recyclage, les fournisseurs des composites et les sites des décharges. Ces données sont basées sur des hypothèses au regard du four du laboratoire, car le procédé de vapo-thermolyse n'a pas encore été employé industriellement.

## 6.7 CONCLUSIONS

L'étude a permis de comparer les impacts environnementaux de deux scénarios du cycle de vie d'un composite à fibres de carbone : un scénario sans recyclage et un autre avec recyclage des fibres par le procédé de vapo-thermolyse.

Le recyclage des composites, avec valorisation des fibres de carbone, amène des avantages évidents d'un point de vue environnemental. Le scénario sans recyclage engendre entre 25% et 30 % plus d'impacts et demande environ 30% en plus d'énergie. La récupération de fibres de carbone permet d'économiser des matières premières et de l'énergie de fabrication. De plus, le recyclage réduit les impacts liés à la toxicité des écosystèmes aquatiques et terrestres, à l'épuisement des combustibles fossiles, ainsi que la contribution au changement climatique et à la destruction de la couche d'ozone.

Néanmoins, la phase supplémentaire du recyclage cause des effets environnementaux nonnégligeables. D'une part, cette étape nécessite d'une certaine quantité d'énergie pour le découpage des composites et la vapo-thermolyse. Cette énergie est la principale source des impacts devant les autres entrants, l'eau et l'azote. Toutefois, les impacts potentiels de la phase de recyclage restent inférieurs à ceux de la fabrication du composite avec des fibres neuves. D'autre part, les matériaux utilisés pour la construction de la machine de découpage et du four de vapothermolyse entraînent des émissions non négligeables. Le cuivre et l'acier génèrent des impacts importants, principalement sur la toxicité humaine.

Les deux méthodes d'évaluation des impacts utilisées, CML-IA baseline et ILCD 2011, amènent à des résultats similaires. L'application de ces deux méthodes différentes a permis de tester la robustesse des résultats.

La matrice pedigree de Weidma et Wesnæs a été utilisée afin de déterminer la qualité des données de l'inventaire. La majorité des donnés de notre étude sont fiables. Cependant quelques données doivent être utilisées avec prudence car basées sur des hypothèses pouvant varier. Les entrants de la machine de découpe et les étapes de transports ont été estimés à cause des données techniques incomplètes. En effet, les imprécisions de ces données viennent du fait que l'étude est pour le moment encore à l'échelle pilote.

Malgré les limitations de cette analyse du cycle de vie, l'étude a permis de vérifier les impacts environnementaux potentiels du procédé de recyclage de vapo-thermolyse par rapport à un scénario où les composites sont mis directement en fin de vie (incinération/enfouissement). L'approche proposée pourra être utilisée dans une analyse ultérieure au niveau d'une échelle industrielle qui permettra de préciser les résultats de l'analyse.

## 6.8 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADEME, Introduction à l'Analyse de Cycle de Vie (ACV), note de synthèse externe, mai 2005.

BENETTO E., Analyse du Cycle de Vie – Réalisation de l'Inventaire, *Techniques de l'ingénieur – Systèmes de management environnemental*, (G 5 510), pp. 1-19, 2005.

BOULANGHIEN M., Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse, *thèse, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux*, France, 2014.

CAILLOL S., L'écoconception : un outil d'innovation pour une chimie durable, *Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés et protection de l'environnement*, (J 4 920), pp. 1–14, France, 2011.

GRIFFING E., OVERCASH M., Chemical Life Cycle Database, www.environmentalclarity.com, 2010

GUINEE J. et al., Handbook on life cycle assessment operational quide to the ISO standards, *The International Journal of Life cycle Assessment*, vol 7, pp 311-313, 2002.

QUANTIS et GROUPE AGECO, Lignes directrices pour la réalisation d'analyses du cycle de vie environnementale et sociale, *Conseils des industriels laitiers du Québec*, pp 1-75, 2011.

QUERINI F., ROUSSEAUX P., Analyse du Cycle de Vie – Evaluation des impacts, *Techniques de l'ingénieur – Systèmes de management environnemental*, (G 5 610v2), pp. 1-10, 2012.

RENOU S., Analyse de cycle de vie appliquée aux systèmes de traitement des eaux usées, *thèse,* Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2006.

ROUSSEAUX P., Analyse du Cycle de Vie (ACV), *Techniques de l''ingénieur – Ecoconception*, (G 5 500), pp. 1-4, France, 2005.

SONG S. Y., YOUN R. J., GUTOWSKI G. T., Life cycle energy analysis of fiber-reinforced composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40(8), pp. 1257–1265, 2009.

WEIDEMA B.P., SUHR WESNÆS M, Data quality management for life cycle inventories an example of using data quality indicators, *Journal of Cleaner Production*, vol 4 (3-4), pp 167-174, 1996.

WITIK A. R., TEUSCHER R., MICHAUS V., et al., Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling, *Composites: Part A*, vol 49, pp 89 – 99, 2013.

YE S. Y., Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse, *thèse*, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2012.

## **Conclusions générales et perspectives**

Les matériaux composites à fibres de carbone prennent de plus en plus d'importance dans plusieurs secteurs de l'industrie, dont certains de pointe comme l'aéronautique, en raison de leurs caractéristiques et propriétés performantes. Néanmoins, l'industrie de PRFCs est sous forte pression pour fournir des scénarios viables pour le recyclage des déchets de ces matériaux, due principalement aux restrictions imposées par les directives européennes, en termes de mise en décharge et incinération des déchets composites. Une autre contrainte, celle-ci, économique est que la fabrication de fibres de carbone consomme beaucoup d'énergie et ces matériaux sont relativement coûteux, ce qui est favorable à leur valorisation. Dans ce contexte, le recyclage des composites renforcés à fibres de carbone est une thématique de recherche en pleine croissance.

Ce travail de thèse a été consacré à la valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcés à fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse. L'objectif principal de l'étude a été l'optimisation des paramètres opérationnels de ce procédé qui conduisent à :

- la dégradation la plus complète possible de la matrice organique ;
- l'obtention de fibres de carbone propres possédant des propriétés mécaniques les plus proche possible de fibres vierges ;
- le tout dans le respect des contraintes technico-économiques et environnementales.

L'obtention de ces objectifs a été réalisée au travers d'une étude qui va de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote.

A l'échelle laboratoire, les analyses thermogravimétriques des composites étudiées ont montré que les résines se dégradent majoritairement dans un intervalle de température entre 300 – 500°C, sauf le PPS qui en raison de sa haute résistance thermochimique se dégrade de 400 à 700°C. Il a été également observé que les fibres de carbone commencent à se décomposer vers 600°C. Selon les résultats des analyses calorifiques différentielles (DSC), les réactions de dégradation de la matrice polymérique sont toutes, hormis le cas du PA6, exothermiques.

Toujours à cette échelle, des essais en ATG, en pyrolyse classique, ont été également réalisés et comparés à ceux de la vapo-thermolyse. Les courbes de TG en vapo-thermolyse et en pyrolyse ont présenté des comportements thermiques similaires, néanmoins de façon assez générale, la perte de masse en vapo-thermolyse est plus importante en fin de la dégradation.

L'étude cinétique, rendue possible grâce aux résultats de l'analyse thermique, a permis de déterminer les énergies d'activation et les mécanismes de dégradation pour chaque composite analysé. Les deux méthodes utilisées dans le calculs de ces énergies (Kissinger et IKP) ont fournir des résultats similaires et ont montré qu'en vapo-thermolyse les énergies d'activation sont inférieurs à celles de la dégradation par pyrolyse, ce qui met en exergue tout l'intérêt de l'utilisation de la vapeur d'eau. D'autre part, il apparaît vraisemblable que celle-ci agit principalement comme catalyseur, plus que comme réactif.

Les résultats obtenus à cette échelle laboratoire ont permis de bien comprendre les phénomènes de dégradation des composites et de prévoir les températures à travailler à l'échelle pilote. De plus, l'efficacité de la présence de vapeur d'eau a été démontrée.

A l'échelle pilote, la réalisation des plans d'expériences a permis d'étudier les influences de plusieurs paramètres du procédé de vapo-thermolyse dans le traitement des composites renforcés à fibres de carbone (PA6 et PPS). Les expériences ont été réalisées en jouant sur trois principaux paramètres du procédé : la température, la durée du palier isotherme et la quantité de vapeur d'eau. Cette étude avait pour objectif de déterminer les conditions opératoires conduisant à une bonne dégradation de la matrice polymère en conservant le plus possible la résistance à la traction initiale des fibres de carbone. Les résultats de l'ensemble des plans d'expérience ont abouti aux conditions optimales pour ce procédé, rappeler dans le tableau ci-dessous.

Tableau Resume des conditions operatories du procede de vapo thermotyse					
Paramètres opératoires	Température (°C)	Durée du palier (h)	Ratio eau/ composite	Taux de dégradation (%)	Conservation de la résistance à la traction (%)
Composite PA6	500	2	1,6	99	82
Composite PPS	550	2	6	80	70
L'intérieur du four est balayé avec azote à 10 L/min					

Tableau - Résumé des conditions opératoires du procédé de vapo-thermolyse

Il a été observé que la température joue un rôle essentiel sur la dégradation de la résine. Cependant, des températures trop élevées ont conduit à un endommagement important des fibres de carbone. En termes de durée du palier isotherme, un temps optimal de 2h se traduit par une augmentation du taux de dégradation la plus importante. Le ratio vapeur d'eau/composites a une influence importante sur le taux de dégradation de la matrice et sur la résistance à la traction des fibres récupérées. Enfin, La vapo-thermolyse apporte des résultats supérieurs (meilleurs dégradations de la résine et qualités des fibres récupérées) à ceux de la pyrolyse, confirmant l'efficience de la présence de la vapeur d'eau.

Dans les conditions optimales, les fibres récupérées en sortie de vapo-thermolyse du composite PA 6 montrent un aspect propre, régulier et similaire aux fibres neuves. Le taux de dégradation de la résine a été évalué à 99 % et les fibres conservent plus de 80 % de leur résistance à la traction. En revanche, le composite PPS est plus difficile à dégrader. Le taux de dégradation n'est que d'environ 80% et les fibres obtenues ne maintiennent que 70 % de leurs propriétés mécaniques.

Quelques premiers essais effectués avec des mélanges de composites ont mis en évidence la faisabilité de traiter à l'échelle industrielle de la vapo-thermolyse plusieurs types de composites, en même temps. Les conditions opératoires optimales, ainsi que les contraintes et restrictions éventuelles, restent toutefois à déterminer.

La phase gazeuse en sortie du vapothermolyseur se compose de deux familles de composés : les gaz légers non condensables et les gaz lourds condensables.

L'analyse de la phase gazeuse non-condensable durant les essais de vapo-thermolyse a abouti à l'identification de  $H_2$ , CO, et CO<sub>2</sub> comme principaux gaz. L'évolution de ces gaz a montré que leurs concentrations augmentent brusquement dans les premières minutes de la dégradation puis diminuent ou restent stables pendant la phase d'élimination des résidus carbonés issues de la dégradation de la résine.

La phase gazeuse qui, par condensation, donne une phase liquide condensé, est composée d'un mélange d'eau et d'une fraction organique hydrocarbonée. Pour le PA6, la phase organique est composée principalement par son monomère, le caprolactame, à plus de 80 %. La fraction organique produit lors de la dégradation du PPS est constituée majoritairement de composés aromatiques soufrés.

La valorisation de l'eau condensée ainsi que de la fraction organique doit être considérée, principalement en termes d'optimisation économique et environnementale pour un

développement du procédé industriel. Cette recherche fait l'objet de travaux et brevets spécifiques de la part de Alpha Recyclage Composites, indépendants de cette thèse

Comme le montre l'ensemble des résultats de cette thèse et de celle qui l'a précédée, la réalisation des études à une échelle pilote s'avère très importante pour définir les conditions optimum à être utilisées à l'échelle industrielle, particulièrement due à la variabilité de la composition de chaque composite.

Enfin, l'analyse du cycle de vie a montré que le recyclage des composite par vapothermolyse avec valorisation des fibres de carbone peut amener des avantages environnementaux appréciables. Le scenario avec recyclage génère entre 25% et 30 % en moins d'impacts, sur la majorité des catégories analysées, en comparaison d'un scénario où les composites sont directement mis en décharge et incinérés. De plus, le scénario avec le recyclage de composite par vapo-thermolyse permet d'économiser environ 30 % d'énergie.

Ces résultats primordiaux, ont fait objet de plusieurs présentations dans des congrès internationaux ainsi qu'une citation dans un article publié récemment par Oliveux et al. (2015) dans la revue internationale Progress in Materials Science<sup>\*2</sup>.

Parmi les perspectives envisager pour la suite de ces travaux, il est à ce jour possible de citer :

- D'élargir l'étude de la gamme des composites pour des familles de résine, par exemple, du type vinylesters et PEEK ;
- Le traitement de pièces composite provenant de structures de véhicules de transport en fin de vie ;
- L'étude de comportement de traitement des mélanges de composites ;
- Approfondir et généraliser la modélisation en y intégrant le couplage de transfert thermique et réaction chimique ;
- La transposition de l'ensemble des résultats à une échelle semi-industrielle de démonstration, incluant ceux de l'optimisation de paramètres de fonctionnement, de la modélisation des transferts thermiques et de masse, de la caractérisation des produits sortants, des bilans de masse et de l'analyse du cycle de vie. Cela validera définitivement la réalité du modèle technico-économique et environnementale du procédé de vapo-thermolyse.

<sup>\*&</sup>lt;sup>2</sup> OLIVEUX G., DANDY L. O., LEEKE G. A., Current status of recycling of fibre reinforced polymers : Review of technologies, reuse and resulting properties, *Progress in Materials Science*, 72, pp. 61-99, 2015.

Dans cet optique, le laboratoire RAPSODEE et la société Alpha Recyclage Composites ont signé un accord de partenariat pour la création d'un laboratoire commun.

Pour conclure, il a été montré que le procédé de vapo-thermolyse s'inscrit bien dans les objectifs majeurs du développement durable par sa contribution possible à la réduction de la pression environnementale et économique par valorisation des déchets de composites renforcés à fibres de carbone.

## Annexe I - Fiches techniques des matériaux

**Composite PA6 et PPS** 



AC-TE-008 – September 2011 – Issue 0

# Carbostamp® UD Tape

## A/Description:

Carbostamp® UD tape is a range of fully impregnated carbon / thermoplastics Unidirectional tape. Available in different width style it offers excellent production time cycle/mechanical performance. Developed for high productivity for automotive, sport and leisure, aerospace and industry markets.

## **B/Features and benefits:**

Very short moulding cycle (from 15 sec to 2 min). Excellent behaviour versus impact and fatigue. Indefinite room temperature storage. Magnificent looking and excellent surface finish. Torayca® carbon fibre quality. Can be welded. End cost less than thermo set. Reformable or post formable.



## **C/Presentation:**

 ${\sf Carbostamp}(\ensuremath{\mathbb{R}})$  UD Tape is available in rolls in length up to 800 m. Reels format is as follow:



This information is provided for informational purposes only and without legal responsibility. Users are expected to perform adequate verification and testing to ensure that materials meet required specifications.



## AC-TE-008 - September 2011 - Issue 0

## **D/Product range:**

Avaiable matrixes are PA 11, PA 12, POM, PA6, PA 6-6, PPS. For any other type please contact us.

Available tape square geometry is:

0.28\*3.17 mm 0.28\*12.7 mm 0.28\* 22.8 mm 0.28\* 25.4 mm 0.28\* 38.55 mm 0.28\* 40.55 mm 0.28\* 43.55 mm 0.28\* 50 mm 0.14\* 50mm.

For any other type size please contact us.

All our tape are made from Torayca® T700SC-12K-MOE carbon fibre.

## E/ Mechanical performance:

All the performances value given in this data are based on experimental results obtained during testing under laboratory conditions. They are typical values; they did not and not constitute specification minima. For any specific test or information fell free to contact our technical department.

	CARB	OSTAMP®UD Tape				
Thickness		0.28		0.14		
Fibre aerial weight	t	250 g/m <sup>2</sup>		125 g/m²		
Fibre type		Torayca® T700S MO	E Torayo	a® T700S M	DE	
Resin Content (in	volume)	45%		45%		
Mechan	ical properties n	ormalised for fiber vo	olume conte	nt of 50%		
	PA 11	PA 12	POM	PA 6	PA 6-6	PPS
0° Tensile Modulus ISO 527-5	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa
0° Tensile StrengthISO 527-5	2200 MPa	2200 MPa	2000 Mpa	2200 Mpa	2200 Mpa	2000 Mpa
Poisson ratio	0,32	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
0° Compression Modulus EN 2850	110 Mpa	110 Mpa	110 Mpa	110 Mpa	110 Mpa	110
0° Compression Strength EN 2850	480 Mpa	480 Mpa	620 Mpa	830Mpa	1100Mpa	1260 Mpa
0° Compression Strength EN 2851						
after 8 days DIWater@80°C	nd	nd	nd	nd	804 Mpa	nd
ILSS	38 Mpa	38 Mpa	30 Mpa	63 Mpa	91 Mpa	42
IPSS according EN 6031						
Modulus	1,02 Gpa	1,5 GPa	1,5 GPa	2,5 Gpa	nd	2,9 Gpa
Strength	50 Mpa	48 MPa	49 MPa	123 Mpa	nd	56 Mpa
Thermal properties						
Thermal dilatation ratio 0°	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C
Thermal dilatation ratio 90°	54,0 µm/m/°C	nd	nd	nd	nd	nd
Density	1,4	1,4	1,4	1,45	1,45	1,55
Water absorption at equilibrium	1,20%	0,90%	nd	nd	nd	nd

This information is provided for informational purposes only and without legal responsibility. Users are expected to perform adequate verification and testing to ensure that materials meet required specifications.



## AC-TE-008 - September 2011 - Issue 0

## F/ Storage / Handling precautions:

Storage time is unlimited. Carbostamp® should be stored before processing at room temperature. When processing it is highly recommended to have carbon proof electrical cabinets to avoid short cuts. The usual precautions necessary when handling plastic resins should be observed. A Material Safety Data Sheet for Carbostamp® is available on request.

## **G/ Contacts:**

Sales:	Technical:
Didier ECABERT	Maurice GELI
SOFICAR,	SOFICAR,
Le Sequana II	Route de Lagor
87 Quai Panhard Levassor	64150 ABIDOS (FRANCE)
75634 PARIS Cedex 13	
Cellular +33 6 74 79 93 68	Cellular +33 6 33 18 33 27
Tel +33 1 56 61 12 88	Tel +33 5 59 60 71 46
Fax +33 1 53 79 99 01	Fax +33 5 59 60 99 50
didier.ecabert@soficar-carbon.com	maurice.geli@soficar-carbon.com

This information is provided for informational purposes only and without legal responsibility. Users are expected to perform adequate verification and testing to ensure that materials meet required specifications.

## Fibres de carbone T700S



1) Product

The fibre is produced by the treatment of an acrylic fibre precursor, with pyrolysis, surface treatment and sizing processes.

Each bobbin of TORAYCA carbon fibre is protected against dust and packed in container to prevent damage during transportation.

## 2) Requirements

The fibre shall comply with the requirements given in the table (see overleaf) for a period of 24 months after production if stored under normal conditions. The fibre shall be used after a minimum of 48 hours, conditioned between 20°C and 35°C in 40% to 80% relative humidity. The fibre shall be uniform in appearance and substantially free from yarn breakage and foreign bodies.

## 3) Quality control

Fibre properties: all fibre properties are established on a single production lot basis

1) Definition of lot (TY-020B)

A "lot" of fibre is carbonized from one creel load of precursor and carbonized on the same equipment under one set of processing conditions.

2) Sampling plan

The sampling plan for inspection is based on ISO-3951 "Sampling Procedures and Tables for Inspection by Variables for percent Defective".

3) Testing methods

Testing methods are based on the following TORAYCA standards:

Tensile properties	TY-030B-01 (current version)
Density	TY-030B-02 (current version)
Yield	TY-030B-03 (current version)
Sizing amount	TY-030B-05 (current version)
Twist	TY-030B-06 (current version)

4) Presentation of properties

Lot properties are obtained by taking the average values of each bobbin in the sampling plan. Tensile properties of each bobbin are the mean values of measurements taken on five specimens.

4) Certification

Each lot of fibre is certified by the manufacturer as fulfilling the requirements of this specification. A conformity certificate is sent to the customer with each delivery.



Commercial documentation – AQ. 866-6 - Date: March 2014

## 5) Fibre Properties

Property	Unit	Number of filaments	Nominal Value*
Tensile Strength Tensile Modulus Elongation	MPa (kgf/mm²) GPa (10 <sup>3</sup> kgf/mm²) %		4900 (500) 230 (23.5) 2.1
Density	g/cm³	12000 24000	1.80
Yield	g/1000 m	12000 24000	800 1650
Sizing Type & Amount		50C 1 F0E 0.7 60E 0.3	% % %
Twist		Never Twisted	

\*The stated values are typical values. For design purposes, please contact us.

## 6) Functional Properties

Property	Unit	Number of filaments	Nominal Value
Specific Heat	Cal/g.°C		0.18
Electric Resistivity	x 10 <sup>-3</sup> Ω.cm		1.6
CTE	α10 <sup>-6</sup> /°C		-0.38
Thermal Conductivity	Cal/cm.s.°C		0.0224
Cross Sectional		12000	0.44
Area	11111-	24000	0.92
Filament Diameter	μm		7

7) Composite Properties\*

Property	Unit	Nominal Value
Tensile Strength	MPa (kgf/mm²)	2550 (260)
Tensile Modulus	GPa (10 <sup>3</sup> kgf/mm²)	135 (14.0)
Tensile Strain	%	1.7
Compressive Strength	MPa (kgf/mm²)	1470 (150)
Flexural Modulus	GPa (10 <sup>3</sup> kgf/mm²)	120 (12.3)
ILSS	MPa (kgf/mm²)	69 (7)

\* Toray 2500 - 120°C resin system. Measured temperature: RT. Normalized to 60% fiber volume.

TORAY CARBON FIBERS EUROPE	
Marketing & Sales Division	Head Office & Plant
Le Sequana II – 87, quai Panhard et Levassor	Route de Lagor
75 634 Paris Cedex 13 - France	64150 Abidos - France
Tel: 33 (0)1 56 61 12 80	Tel: 33 (0)5 59 60 71 00
Fax: 33 (0)1 53 79 99 01	Fax: 33 (0)5 59 60 71 10
Email: info@toray-cfe c	om

Website: www.toray-cfe.com

2/2

## **Résine RTM6**



HexFlow<sup>®</sup> RTM 6 180°C mono-component epoxy system for Resin Transfer Moulding and Infusion technologies

Product Data

#### Description

HexFlow<sup>®</sup> RTM 6 is a degassed, monocomponent resin specifically designed for resin transfer moulding (RTM) processes and to fulfil the requirements of the aerospace industry.

#### Nature

HexFlow<sup>®</sup> RTM 6 is a premixed epoxy system for service temperatures from -60°C up to 120°C (-75°F up to 248°F). At room temperature, it is a brown translucent paste but its viscosity decreases quickly by increasing the resin temperature.

#### Advantages

- Monocomponent system
- Already degassed. Ready for use
- High glass transition temperature
- Excellent hot/wet properties
- Easy to process (low injection pressure)
- Long injection window ≥150 min at recommended injection temp.
- Low moisture absorption
- Short, simple cure cycles

#### **Transport classification**

Product classification:

■ HexFlow<sup>®</sup> RTM 6 Mono-Component: UN 3233 division 4.1 (type C)

#### Availability

HexFlow<sup>®</sup> RTM 6 resin is available with a wide range of Injectex<sup>®</sup>, HexForce<sup>®</sup> and multiaxial fabrics (carbon, glass, aramid, hybrid).

#### Storage

 Shelf Life
 @ 23°C
 15 days minimum

 Guaranteed Shelf Life
 @ -18°C
 9 months

#### **Typical Resin Properties**

#### Gel Time

Temperature (°C)	Time (min)
120	> 240
140	95
180	30
210	12
240	5





## **HexFlow® RTM 6**

## **Viscosity Profile**



HexFlow® RTM 6 Isothermal viscosity

#### Viscosity for a standard injection cycle

#### Viscosity evolution versus storage time at 80°C

	Initial viscosity 120°C (mPa.s)	Viscosity after 2h at 120°C (mPa.s)
то	33	59
T0 + 2h30 80°C	32	59
T0 + 5h00 80°C	33	63
T0 + 7h30 80°C	35	75
T0 + 10h00 80°C	38	89

T0: time to reach 80°C.

#### Water Pick-up (neat resin)





## 180°C mono-component epoxy system for Resin Transfer Moulding and Infusion technologies

## **Neat Resin Properties**

		Tensile	Flexure
Strength (MPa)		75	132
Modulus (MPa)		2890	3300
Strain (%)		3.4	
Standard specifications		ASTM D638	ASTM D790
Uncured resin density:	1.11 g	/cm³ at 25°C	
Cured resin density: Fracture toughness	1.14 g	/cm³ at 25°C	
(G <sub>1C</sub> /ASTM D 5045):	89 J/m	2	

Coefficient of Thermal Expansion: 52.7 e-6 /K

## **Properties on Composite Laminate**

Composition of the laminate:

Injectex® G0926: 5H Satin weave of 370g/m<sup>2</sup>, HR 6K Epoxy powdered fabric Fibre volume fraction: 57% HexFlow® RTM 6 resin Inject the resin under vacuum/low pressure (1 to 5 bar) Cure cycle 120 min at 180°C - no postcure

## **Dry/RT Properties**

	Tensile Warp	I.L.S. Warp	Compression Warp	In Plane Shear
Strength (MPa)	860	62	680	95
Modulus (GPa)	67	-	60	4.3
Standard specifications	EN 2597 B	EN 2563	EN 2850 A1	EN 6031

Values obtained for G0926 SD (AS4C J) E01 RTM6



## **HexFlow® RTM 6**

#### Wet/70°C Properties

	Tensile Warp	I.L.S. Warp	Compression Warp	IPS
Strength (MPa)	895	44	370	78
Modulus (GPa)	65	-	63	3.5
Standard specifications	ISO 527-4 Type 3	EN 2563	EN 2850 A1	EN 6031

Values obtained for G0926 SD (AS4C J) E01 RTM6

## **Process Specification**

Injection:

- Preheat resin at 80°C
- Preheat the mould at 120°C
- Inject the resin (80°C) under vacuum/low pressure (1 to 5 bars)

Please consult: HexFlow®RTM6/RTM6-2 Safety & Processing Recommendations for Injection & Infusion for more information.

#### **Standard Cure and Post-cure Cycle**

Recommended cure cycle : 120 min at 180 °C - no postcure

## Cure Cycle Possibilities

	Cycle N°1 (*)	Cycle N°2 (*)
Temperature		
180 °C	120 min	90 min
DMA dry - Glass Transition		
- E'onset value	202 °C	194 °C
- E'' peak	210 °C	206 °C
- Tan δ peak	215 °C	211 °C
Moisture weight gain	0.80 %	0.84 %
(70°C/85%RH,equil)		
DMA wet - Glass Transition		
- E' onset value	160 °C	155 °C
- E'' peak	170 °C	175 °C
- Tan δ peak	175 °C	190 °C

(\*) Laminate Data G0926 SD (AS4C J) E01 RTM6

#### Important

All information is believed to be accurate but is given without acceptance of liability. Users should make their own assessment of the suitability of any product for the purposes required. All sales are made subject to our standard terms of sale which include limitations on liability and other important terms.

<sup>®</sup>Copyright Hexcel Corporation Publication ITA 065f (December 2014)

#### For More Information

Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and other demanding industries. Our comprehensive product range includes:

- Carbon Fibre
- Reinforcement Fabrics
- Carbon, glass, aramid and hybrid prepregs
- RTM Materials

- HexTOOL<sup>®</sup> composite tooling material
- Structural Film Adhesives
- Honeycomb Cores
- Engineered Core

For US quotes, orders and product information call toll-free 1-800-688-7734 For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list please go to: http://www.hexcel.com/OurCompany/sales-offices

## **Fibres IMS60**

## ||||| TohoTenax|

Delivery programme and characteristics for Tenax<sup>®</sup> IMS filament yarn

TEIJIN

Brand name Production site		Tenax <sup>®</sup> J
Product designation		IMS60 E13 24K 830tex
Sizing properties		E13
Number of filaments		24.000
Nominal linear density 1)	[tex]	830
Twist	[t/m]	0
Running length per kg	[m/kg]	1200
Package weight, net	[kg]	2 / 4

1) without sizing

#### **Characteristics (typical values)**

Filament diameter	[µm]	5
Density	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,80
Tensile strength	[MPa]	5600
Tensile modulus	[GPa]	290
Elongation at break	[%]	1,9
Specific electrical resistance	[Ω cm]	1,45 x 10⁻³

#### Sizing properties for fiber family IMS

IMS (Intermediate Modulus) is tailored to suit applications where strength and stiffness are of ultimate priority.

E13 = Type with ca. 1,3 % sizing based on epoxy resin

Please contact our sales team any time for choosing the right type. The stated numbers are typical values. For design purposes please request fiber specification.

Please note the application (aerospace or industry & sports) on your order.

The export or transfer of carbon fibers can be subject to authorization, depending on end-use and final destination.

Tel.: +49 202 32 - 2339 Fax: +49 202 32 - 2360

www.tohotenax-eu.com sales@tohotenax-eu.com

(04/2008)

## **Résine Sicomin SR1710**



SR 1710 Injection Page 1 / 8 Version 02/02/2014

## SR 1710 Injection Système époxy pour injection basse pression

### Description

Système époxy à deux composants Développé spécialement pour les procédés utilisant le transfert de résine.(R.T.M / Infusion) Très faible viscosité Réactivité adapté à la réalisation de grandes pièces. Hautes performances mécaniques, notamment en cisaillement interlaminaire Excellente rétention des propriétés mécaniques en milieu humide Résistance en température: Tg 1 maximum = 100 °C



## Résine époxy SR 1710 Injection

Aspect / couleur		liquide / jaune
Viscosité (mPa.s) Rhéomètre CP 50mm gradient de cisaillement 10 s <sup>-1</sup>	à 15 °C à 20 °C à 25 °C à 30 °C à 40 °C	$\begin{array}{c} 3\ 250\ \pm\ 650\\ 1700\ \pm\ 340\\ 950\ \pm\ 190\\ 580\ \pm\ 120\\ 240\ \pm\ 50 \end{array}$
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) Pycnomètre Selon ISO 2811-1	à 20 °C	1.150 ± 0.010
Stockage	25°C < ta < 30°C 10°C < ta < 20°C	6 mois 12 mois

#### Durcisseurs

Réactivité type		SD 8822 « lent »	SD 8824 « standard »
Aspect / couleur		liquide incolore à jaune clair	liquide incolore à jaune clair
Viscosité (mPa.s) Rhéomètre CP 50 mm gradient de cisaillement 10 s <sup>-1</sup>	à 15 °C à 20 °C à 25 °C à 30 °C à 40 °C	27 ± 5 20 ± 4 16 ± 3 13 ± 3 9 ± 2	7 ± 2 6 ± 2 5 ± 2 4 ± 2 3 ± 1
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) Pycnomètre Selon ISO 2811-1	à 20 °C	0.937 ± 0.010	0.944 ± 0.010

5	FICHE TECHNIQ	JE		
	Mélange SR 1710	inj / SD	882x	
[		_	SD 8822	SD 8824
	Viscosité du mélange	à 20 °C	$500 \pm 50$	290 ± 30
	(mPa.s)	à 25 °C	$360 \pm 30$	130 ± 20
	Rhéomètre			
	PP 50 mm			
	gradient de cisaillement			
	10 s <sup>-1</sup>			
	Dosage en poids		100 g / 35 g	100 g / 23 g

Dosage en volume

SR 1710 Injection Page 2 / 8 Version 02/02/2014

## Réactivité des mélanges SR 1710 inj / SD 882x

100 ml / 43 ml 100 ml / 28 ml

	SD 8822	SD 8824		
Température d' exothermie (°C) sur 500 g mélanges				
à 20°C	177	> 215		
à 25°C	> 215	> 215		
Temps pour atteindre l'exothermie sur 500 g de mé	lange :			
à 20°C	6 h	2 h 40'		
à 25°C	2 h 35'	1 h 20'		
Temps pour atteindre 50°C sur 500 g de mélange:				
à 20°C	5 h 25'	2 h 30'		
à 25°C	2 h 10'	1 h 10'		



Siconin FICHE TECHNIQUE

SR 1710 Injection Page 3 / 8 Version 02/02/2014





## Siconin FICHE TECHNIQUE

SR 1710 Injection Page 4 / 8 Version 02/02/2014

## **Polymérisation**

	SD 8822	SD 8824
Attendre à 20°C avant cuisson*	20 heures	6 heures
Cycle de cuisson minimum	20 heures 50°C	24 heures 40 °C
Cycle de cuisson préconisé	16 heures 60°C	8 h 60 °C

\*A respecter dans le cas de stratifiés de forte épaisseur (> 3 mm). Limite le risque d'exothermie

## Autres possibilités :

SR 1710 inj / SD 7820 : pour plus de résistance thermique 100 g / 36g, Tg1max = 130 °C

## Conditionnements (en Kg)

Résine SR 1710 Inj.	Durcisseur SD 8822	Durcisseur SD 8824
224	8 x 9.8 ou 3 x 26.2	8 x 6.44 ou 2 x 25.8
28	9.8	6.44
12	4.2	2.76
5	1.75	1.15
2	0.7	0.46



SR 1710 Injection Page 5 / 8 Version 02/02/2014

## Propriétés mécaniques sur résine pure :

		SR	1710 Inj. / SD	8822		SR 1710 In	ij. / SD 8824	
		24 h Ta	24 h Ta	24 h Ta	24 h Ta	24 h Ta	24 h Ta	24 h Ta
Cycles de polymensation		+ 24 h 40 °C	+ 16 h 60 °C	4 h 80 °C	+ 24 h 40 °C	+ 8 h 60 °C	+ 16 h 60 °C	4 h 80 °C
Traction								
Module	N/mm <sup>2</sup>	3650	3680	3070	3430	3460	3050	2890
Résistance maximum	N/mm <sup>2</sup>	70	85	76	78	88	85	79
Résistance à la rupture	N/mm <sup>2</sup>	70	85	68	77	86	84	78
Allongement à l'effort maximum	%	2.2	3.1	5.1	2.8	4.6	4.8	5
Allongement à la rupture	%	2.2	3.1	7	3	4.6	5.3	5.7
Flexion								
Module	N/mm <sup>2</sup>	3740	3720	3420	3390	3390	3350	3140
Résistance maximum	N/mm <sup>2</sup>	115	136	125	127	135	129	126
Allongement à l'effort maximum	%	3.5	5.2	5.4	5	5.8	5.7	6.5
Allongement à la rupture	%	3.5	7.3	10.3	6.8	7.6	8.3	8.9
Choc Charpy	KJ/m <sup>2</sup>	17	25	16	13	17	22	20
Transition vitreuse								
Tg1	°C	67	87	80	67	81	84	88
Tg1 max.	°C			101				96
Allongement à la rupture Choc Charpy Transition vitreuse Tg1 Tg1 max. Essais réalisée sur des éprouvettes de	% KJ/m <sup>2</sup> °C °C résine pure cou	3.5 17 67 Iée, sans dégazage	7.3 25 87 préalable, entre des	10.3 16 80 101 plaques en acier.	6.8 13 67	7.6 17 81	8.3 22 84	8 2 8

Mesures effectuées Traction : Flexion : Choc Charpy: Transition vitreuse:

NF T51-034 NF T51-034 NF T51-001 NF T51-501 ISO 11357-2 : 1999 -5°C/180°C sous azote Tg1 ou Onset : 1er point à 20 °C/mn Tg1 maximum ou Onset : deuxième passage

Siconin FICHE TECHNIQUE

SR 1710 Injection Page 6 / 8 Version 02/02/2014

## Propriétés mécaniques des stratifiés :

•		SR 1710 Inj./ SD 8822	SR 1710 In	j./ SD 8824
Cycles de cuisson :		24h Ta	24h Ta	24h Ta
		+	+	+
		16 h 60 °C	16 h 60 °C	24 h 40 °C
Echantillonnage				
Renfort		3300	3300	3300
Nombre de couches		15	15	15
Taux massique de renfort (Mf)		73	75	75
Flexion	2			
Module	N/mm <sup>2</sup>	25 700	30000	28500
Résistance maximum	N/mm <sup>2</sup>	690	778	745
Allongement. à l'effort maximum	%	3.2	3.2	3.3
Delaminage en flexion	2	22	04	<b>64</b>
Contrainte de cisaillement	N/mm <sup>-</sup>	63	61	61
Choc Charpy	2	210	222	223
once onarpy	KJ/m	210		225
Absorption d'eau	%poids	+ 0.17	+ 0.15	+ 0.13
-	•			
Transition vitreuse				
Tg 1	°C	83	87	71
Tg1 max.	°C	96	95	

Essais réalisés selon les normes: Flexion : NF T 57-105 Délaminage en flexion: NF Choc Charpy: NF Transition vitreuse: ISC

	NF 1 57-105
exion:	NF T 57-104
	NF T 57-108
e:	ISO 11357-2 : 1999 -5°C/180°C sous azote
	Tg1 ou Onset: 1er point à 20 °C/mn
	Tg1 maximum ou Onset : deuxième passage
	séchage 24 h à 40°C, pesée, tests mécaniques sur 10 éprouvettes
	Sergé 2/2 Verre E, grammage 300 g/m <sup>2</sup>

Renfort 3300:

## Reprise en eau Interne.

: Polymérisation selon cycle, usinage, pesée,

séjour dans eau distillée à 70 °C / 48 heures, pesée 1 heure après sortie,



Glass transition measured by DSC according to standard ISO 11357-2 : 1999. Tg1 : 1<sup>st</sup> point at 20°C/mn (Onset method) - Tg1 max : second run -5°C/180°C under N<sub>2</sub>



Epoxy system SR 1710 / SD 8822

HDT : (Heat Deflection Temperature) according ISO 75-2 : 1993 (F)

Sicomin, 31 avenue de la Lardière, 13220 Châteauneuf les Martigues, France T: +33 (0)4 42 42 30 20 / F: +33 (0)4 42 81 29 29 / E: info@sicomin.com / www.sicomin.com





## Fibres de Carbone AS4C



HexTow® AS4C carbon fiber is a continuous, high strength, high strain, PAN based fiber available in 3,000 (3K), 6,000 (6K) and 12,000 (12K) filament count tows. This fiber has been surface treated and can be sized to improve its interlaminar shear properties, handling characteristics, and structural properties, and is suggested for use in weaving, prepregging, filament winding, braiding, and pultrusion.

Typical Fiber Properties	U.S. Units	SI Units
Tensile Strength	636 ksi	4,385 MPa
Tensile Modulus (Chord 6000-1000)	33.5 Msi	231 GPa
Ultimate Elongation at Failure	1.8%	1.8%
Density	0.0643 lb/in <sup>3</sup>	1.78 g/cm <sup>3</sup>
Weight/Length		
ЗК	11.2 x 10 <sup>-6</sup> lb/in	0.200 g/m
6K	22.4 x 10 <sup>-6</sup> lb/in	0.400 g/m
12K	44.8 x 10 <sup>-6</sup> lb/in	0.800 g/m
Approximate Yield		
ЗК	7,441 ft/lb	5.00 m/g
6K	3,721 ft/lb	2.50 m/g
12K	1,861 ft/lb	1.25 m/g
Tow Cross-Sectional Area		
ЗК	1.74 x 10 <sup>-4</sup> in <sup>2</sup>	0.11 mm <sup>2</sup>
6K	3.48 x 10 <sup>-4</sup> in <sup>2</sup>	0.22 mm <sup>2</sup>
12K	6.97 x 10 <sup>-4</sup> in <sup>2</sup>	0.45 mm <sup>2</sup>
Filament Diameter	0.272 mil	6.9 microns
Carbon Content	94.0%	94.0%
Twist	Never Twisted	Never Twisted

Typical HexPly 8552 Composite Properties (at Room Temperature)	U.S. Units	SI Units	Test Method
0° Tensile Strength	320 ksi	2,206 MPa	
0° Tensile Modulus	20.5 ksi	141 GPa	ASTM D3039
0° Tensile Strain	1.6%	1.6%	
0° Short Beam Shear Strength	18.5 ksi	128 MPa	ASTM D2344
0° Compressive Strength	270 ksi	1,862 MPa	ASTM Mod. D695
Fiber Volume	60%	60%	

<sup>©</sup>Copyright Hexcel Corporation
 \*HexTow. Hexcel and the Hexcel logos are registered trademarks of Hexcel Corporation. Stamford. Connecticut.





Carbon Fiber Certification This carbon fiber is manufactured to Hexcel aerospace specification HS-CP-4000 or Hexcel industrial grade specification HS-CP-3000. Copies of these specifications are available upon request. A Certification of Analysis will be provided with each shipment of HS-CP-4000 fiber. A Certificate of Conformance will be provided with each shipment of HS-CP-3000 fiber.

#### **Available Sizing**

Sizing compatible with various resin systems, based on application are available to improve handling characteristics and structural properties. Please see additional information on available sizes on our website or contact our technical team for additional information.

#### Packaging

Standard packaging of HexTow® AS4C is as follows:

Filament Count	Nominal Weight		Nominal Length	
	(Ib)	(kg)	(ft)	(m)
ЗK	4.0	1.8	29,760	9,070
6K	4.0	1.8	14,490	4,540
12K	80	36	14 490	4 540

Other package sizes may be available on request. The fiber is wound on a 3-inch ID by 11-inch long cardboard tube and overwrapped with plastic film.

#### Safety Information

Obtain, read, and understand the Material Safety Data Sheet (MSDS) before use of this product.

#### Important

Hexcel Corporation believes, in good faith, that the technical data and other information provided herein is materially accurate as of the date this document is prepared. Hexcel reserves the right to modify such information at any time. The performance values in this data sheet are considered representative but do not and should not constitute specification minima. The only obligations of Hexcel, including warranties, if any, will be set forth in a contract signed by Hexcel or in Hexcel's then current standard Terms and Conditions of Sale as set forth on the back of Hexcel's Order Acknowledgement.

#### For more information

Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and other demanding industries. Our comprehensive product range includes:

- Carbon Fiber
- RTM Materials
- Honeycomb Cores
- Carbon, Glass, Aramid and Hybrid Prepregs
- Structural Film Adhesives
- Honeycomb Sandwich Panels
- Engineered Core
- Reinforcement Fabrics

For US quotes, orders and product information call toll-free 1-866-556-2662 and 1-800-987-0658. For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list, please click here: http://www.hexcel.com/contact/salesoffices

Copyright © 2010 - Hexcel - All Rights Reserved

March 2010

## SIKADUR<sup>®</sup> 30

High-modulus, High-strength, Structural Epoxy Paste Adhesive for Use with Sika CarboDur<sup>®</sup> Reinforcement



#### DESCRIPTION

Sikadur 30 is a 2-component, 100% solids, moisturetolerant, high-modulus, high-strength, structural epoxy paste adhesive. It conforms to the current ASTM C-881 and AASHTO M-235 specifications.

#### WHERE TO USE

- Adhesive for bonding external reinforcement to concrete, masonry, steel, wood, stone, etc.
- Structural bonding of composite laminates (Sika CarboDur CFRP) to concrete.
- Structural bonding of steel plates to concrete.
- Suitable for use in vertical and overhead configurations.
- As a binder for epoxy mortar repairs.

## ADVANTAGES

- Long pot life.
- · Long open time.
- Tolerant of moisture before, during and after cure.
- High strength, high modulus, structural paste adhesive.
- Excellent adhesion to concrete, masonry, metals, wood
- and most structural materials. • Fully compatible and excellent adhesion to Sika CarboDur
- CFRP composite laminate. • Paste consistency ideal for vertical and overhead
- applications. • High creep resistance under permanent load.
- High abrasion and shock resistance.
- Convenient easy mix ratio A:B=3:1 by volume.
- Solvent-free.
- Color-coded components to ensure proper mixing control...

### COVERAGE

Type S 512 CarboDur: approx. 50 LF/gal.; Type S 812 CarboDur: approx. 32 LF/gal.;

Type S 1012 CarboDur: approx. 22 LF/gal.

#### PACKAGING

1 gal. units.

#### HOW TO USE

#### Surface Preparation

The concrete surface should be prepared to a minimum concrete surface profile (CSP) 3 defined by the ICRI surface-profile chips. Localized out-of-plane variations, including form lines, should not exceed 1/32 in. (1 mm). Surface must be clean and sound. It may be dry or damp, but free of standing water and frost. Remove dust, laitance, grease, curing compounds, impregnations, waxes, foreign particles, disintegrated materials, and other bond inhibiting materials from the surface. Existing uneven surfaces must

be filled with an appropriate repair mortar (e.g., Sikadur 30 with the addition of 1 part oven-dried sand). The adhesive strength of the concrete must be verified after surface preparation by random pull-off testing (ACI 503R) at the discretion of the engineer. Minimum tensile strength, 200 psi (1.4 MPa) with concrete substrate failure.

### Preparation work

Concrete

Blast clean, shotblast or use other approved mechanical means to provide an open roughened texture.

#### Steel

Should be cleaned and prepared thoroughly by blastcleaning to a white metal finish.

#### CarboDur

Wipe clean with appropriate cleaner (e.g. MEK).

Typical Data (Material and curing conditions @ 73°F (23°C) and 50% R.H.)					
Shelf Life 2 years i	n original, unopened co	ntainers.			
Storage Co Store dry	nditions / at 40°-95°F. Condition	n material to 65°-85°	°Fbefore using.		
Color Light gra	у				
Mixing Rati Compon	o ent 'A' : Component 'B'	= 3:1 by volume.			
Consistenc Non-sag	paste.				
Pot Life Approxin	nately 70 minutes @ 73	°F (23°C) (1 qt.)			
Tensile Pro 7 day	Tensile Properties (ASTM D-638) 7 day Tensile Strength 3,600 psi (24.8 MPa) Elongation at Break 1% Modulus of Elasticity 6.5 X 105 psi (4,482 MPa)				
Flexural Pr 14 day	operties (ASTM D-790) Flexural Strength (Mo Tangent Modulus of E	dulus of Rupture) lasticity in Bending	6,800 psi (46.8 MPa) 1.7 X 10 <sup>s</sup> psi (11,721 MPa)		
Shear Strength (ASTM D-732)           14 day         Shear Strength         3,600 psi (24.8 MPa)					
Bond Strength (ASTM C-882) Hardened Concrete to Hardened Concrete					
2 day (m 2 day (di 14 day (i	oist cure) ry cure) noist cure)	Bond Strength Bond Strength Bond Strength	2,700 psi (18.6 MPa) 3,200 psi (22.0 MPa) 3,100 psi (21.3 MPa)		
Hardene 2 day (m 2 day (d 14 day (f	d Concrete to Steel oist cure) y cure) moist cure)	Bond Strength Bond Strength Bond Strength	2,600 psi (17.9 MPa) 3,000 psi (20.6 MPa) 2,600 psi (17.9 MPa)		
Heat Deflec 7 days	tion Temperature (AST [fiber stress loading=2	<b>M D-648)</b> 264 psi (1.8 MPa)]	118°F (47°C)		

For Your DOT Product Specialist, Call: 800.936.6626

## SIKADUR® 30

High-modulus, High-strength, Structural Epoxy Paste Adhesive for Use with Sika CarboDur<sup>®</sup> Reinforcement



Typical Data Continued (Material and curing conditions @ 73°F (23°C) and 50% R.H.)					
Water Abso 7 day	rption (ASTM D-570) (24 hour immersion)	0.03%			
Compressive Properties (ASTM D-695) - Compressive Strength, psi (MPa) 40°E* (4°C) 73°E* (23°C) 90°E* (32°C)					
4 hours	- 1	-	5,500 (37.9)		
8 hours	-	3,500 (24.1)	6,700 (46.2)		
16 hours	-	6,700 (46.2)	7,400 (51.0)		
1 day	750 (5.1)	7,800 (53.7)	7,800 (53.7)		
3 days	6,800 (46.8)	8,300 (57.2)	8,300 (57.2)		
7 days	8,000 (55.1)	8,600 (59.3)	8,600 (59.3)		
14 days	8,500 (58.6)	8,600 (59.3)	8,900 (61.3)		
28 days	8,500 (58.6)	8,600 (59.3)	9,000 (62.0)		
Compressiv	/e Modulus				
7 days)	3.9 x 105 psi (2,689 MPa)				

#### MIXING

**Pre-mix each component:** Proportion 1 part Component 'B' to 3 parts Component 'A' by volume into a clean pail. Mix thoroughly for 3 minutes with Sika paddle on low-speed (400-600 rpm) drill until uniform in color. Mix only that quantity which can be used within its pot life.

To prepare an epoxy mortar: slowly add up to 1 part by loose volume of an oven-dried aggregate to 1 part of the mixed Sikadur 30 and mix until uniform in consistency.

### **APPLICATION**

#### For bonded, external reinforcement:

Apply the neat mixed Sikadur 30 onto the concrete with a trowel or spatula to a nominal thickness of 1/16" (1.5 mm). Apply the mixed Sikadur 30 onto the CarboDur laminate with a "roof-shaped" spatula to a nominal thickness of 1/16" (1.5 mm). Within the open time of the epoxy, depending on the temperature, place the CarboDur laminate onto the concrete surface. Using a hard rubber roller, press the laminate into the epoxy resin until the adhesive is forced out on both sides. Remove excess adhesive. Glue line should not exceed 1/8 inch (3 mm). The external reinforcement must not be disturbed for a minimum of 24 hours. The epoxy will reach its design strength after 7 days.

#### For interior vertical and overhead patching:

Work the material into the prepared substrate, filling the cavity. Strike off level. Lifts should not exceed 1 inch (25 mm).

#### LIMITATIONS

- Minimum substrate and ambient temperature 40°F (4°C).
- Do not thin. Addition of solvents will prevent proper cure.
- · Use oven-dried aggregate only.

- Maximum glue line of neat epoxy is 1/8 inch (3 mm).
- Maximum epoxy mortar thickness is 1 inch (25 mm) per lift.
- Minimum age of concrete must be 21-28 days, depending upon curing and drying conditions.
- Porous substrates must be tested for moisture-vapor transmission prior to mortar applications.

#### CAUTION

**Component 'A' - Irritant; Sensitizer** - Contains epoxy resin and crystalline silica (sand). Can cause skin sensitization after prolonged or repeated contact. Skin and eye irritant. High concentrations of vapor may cause respiratory irritation. If sanded, crystalline silica dust may be generated and may cause delayed lung injury (silicosis) and is listed as a suspect carcinogen by NTP and IARC (2A). Use only with adequate ventilation. Use of safety goggles and chemical resistant gloves is recommended. In case of exceedance of PELs, use an appropriate, properly fitted NIOSH approved respirator. Remove contaminated clothing. Consult MSDS for more detailed information.

**Component 'B' - Corrosive; Sensitizer** - Contains amines and crystalline silica (sand). Contact with eyes or skin may cause severe burns. Can cause skin and/or respiratory sensitization after prolonged or repeated contact. Skin and eye irritant. High concentrations of vapor may cause respiratory irritation. Overexposure may cause liver, kidney, and/or central nervous system effects. If sanded, crystalline silica dust may be generated and may cause delayed lung injury (silicosis) and is listed as a suspect carcinogen by NTP and IARC (2A). Avoid skin contact. Use only with adequate ventilation. Use of safety goggles and chemical resistant gloves is recommended. In case of exceedance of PELs, use an appropriate, properly fitted NIOSH approved respirator. Remove contaminated clothing. Consult MSDS for more detailed information.

### **FIRST AID**

Eyes: Hold eyelids apart and flush thoroughly with water for 15 minutes. Skin: Remove contaminated clothing. Wash skin thoroughly for 15 minutes with soap and water. Inhalation: Remove person to fresh air. Ingestion: Do not induce vomiting. In all cases, contact a physician immediately if symptoms persist.

#### **CLEAN UP**

In case of spills or leaks, wear suitable protective equipment, contain spill, collect with absorbent material, and transfer to suitable container. Ventilate area. Avoid contact. Dispose of in accordance with current, applicable local, state, and federal regulations.

SUPPLY. White Cap

A-77

For Your DOT Product Specialist, Call: 800.936.6626

## Composite préimprégné HexPly® M21



#### Description

HexPly® M21 is a high performance, very tough epoxy matrix for use in primary aerospace structures. It exhibits excellent damage tolerance, especially at high energy impacts. HexPly® M21 is a toughened epoxy resin system supplied with unidirectional or woven carbon or glass fibres.

HexPly® M21 was developed as a controlled flow system to operate in environments up at 121°C (250°F).

#### **Benefits and Features**

- Excellent toughness, in particular at high energy impact.
- High residual compression strength after impact.
- Effective translation of fibre properties, especially with intermediate modulus carbon fibre.
- Good hot-wet properties up to 150°C (302°F).
- Low exotherm behaviour allowing simple cures of thick structures up to 40mm (1.57").
- Good tack life.

HexPly® M21 is best suited to press or autoclave cure to obtain optimum mechanical performance from the cured composite.

#### **Resin Matrix Properties**






## **Cure Cycle Viscosity Profiles**

All experiments were made on an ARES-RDA Rheometer and correspond to the recommended cure cycles overleaf.

## Typical Autoclave Cure Monolithic Part < 15mm thick





Typical Autoclave Cure Monolithic Part 15 - 40mm thick





### Typical Autoclave Cure Sandwich Parts



3°C/min heat-up rate



## Prepreg Lay-up

To achieve the best laminate quality, the 1st ply should be vacuum debulked to the mould at room temperature. Vacuum debulking of subsequent plies may be necessary to ensure removal of air trapped during the lay-up process. The frequency of debulking depends on part size and complexity.

HEXCEL



## **Cured Unidirectional Prepreg Properties**

Nomenclature: resin/resin content by weight (%)/fibre weight (gsm)/fibre type

## **Physical Properties**

	Units	M21/35.5%/ 190/IM7GS	M21/35%/ 134/T700GC	M21/35%/ 268/T700GC	M21/35%/ 198/T800S	M21/35%/ 268/T800S	
Fibre		IM7GS	T700GC	T700GC	T800S	T800S	
Weave/UD		UD	UD	UD	UD	UD	
Fibre Mass	g/m <sup>2</sup>	190	134	268	198	268	
Nominal Prepreg Mass	g/m <sup>2</sup>	295	206	412	305	412	
Nominal Cured Ply Thickness	mm (inch)	0.188 (0.0074)	0.131 (0.0052)	0.262 (0.0103)	0.193 (0.0076)	0.262 (0.0103)	
Nominal Fibre Volume	%	56.9	57.0	56.9	56.9	56.6	
Resin Density	g/cm <sup>3</sup> (lbs/ft <sup>3</sup> )	1.28 (79.9)					
Fibre Density	g/cm <sup>3</sup> (lbs/ft <sup>3</sup> )	1.78 (111.1)	1.80 (112.4)	1.80 (112.4)	1.80 (112.4)	1.80 (112.4)	
Nominal Laminate Density	g/cm <sup>3</sup> (lbs/ft <sup>3</sup> )	1.56 (97.4)	1.58 (98.6)	1.58 (98.6)	1.58 (98.6)	1.58 (98.6)	

## **Mechanical Properties**

	Units	Temp	M21/35.5%/	M21/35%/	M21/35%/	M21/35%/	M21/35%/		
		°C (°F)	190/IM7GS	134/T700GC	268/T700GC	198/T800S	268/T800S		
Glass Transistion	°C (°F)				203 (397)				
Temperature									
Method				AITM 1.0003 – DMA extrapolated onset E'					
ILSS	MPa (ksi)	23 (73)	121 (17.5)	113 (16.4)	105 (15.2)	96 (13.9)	90 (13.1)		
Method			ASTM 2344		EN 2563				
Compression Strength	MPa (ksi)	23 (73)	1847 (268)	1461 (212)	1465 (2 <i>12</i> )	1657 (240)	1669 (242)		
Compression Modulus	GPa (msi)	23 (73)	154 (22.3)	118 (17.1)	119 ( <i>17.3</i> )	139 (20.2)	136 (19.7)		
Method			BMS 8-276		EN 285	0B			
Tensile Strength	MPa (ksi)	23 (73)	2956 (429)	2314 (336)	2375 (344)	2981 (432)	3039 (441)		
Tensile Modulus	GPa (msi)	23 (73)	166 (24.1)	147 <mark>(</mark> 21.3)	148 (21.5)	170 (24.7)	172 (24.9)		
Method			BMS 8-276	EN 2561A	EN 2561A	EN 2561B	EN 2561B		
In-plane Shear Strength	MPa (ksi)	23 (73)	-	112 (16)	95 (1 <i>4</i> )	94 (14)	79 (11)		
In-plane Shear Modulus	GPa (msi)	23 (73)	4.6 (0.67)	4.7 (0.68)	4.5 (0.65)	4.8 (0.70)	5.0 (0.73)		
Method			BMS 8-276	AITM 1.0002					
Open Hole Tension	MPa (ksi)	23 (73)	532 (77)	410 (59)	393 (57)	530 (77)	562 (81)		
Method - (25/50/25) (gros	s section)		BMS 8-276	AITM 1.0007					
Open Hole Compression	MPa (ksi)	23 (73)	318 (46)	325 (47)	292 (42)	317 (46)	306 (44)		
Method - (25/50/25) (gros	s section)		BMS 8-276		AITM 1.0	0008			
Class 1 impact @30.5J	MPa (ksi)	23 (73)	340 (49.3)	-	-	-	-		
CAI @ 0.3mm BVID	MPa (ksi)	23 (73)	-	245 (35.5)	224 (32.5)	190 (27.6)	168 (24.4)		
(relaxed)									
CAI @ 1.0mm BVID	MPa (ksi)	23 (73)	-	222 (32.2)	201 (29.1)	-	-		
CAI @ 30J	MPa (ksi)	23 (73)	-	240 (34.8)	239 (34.7)	237 (34.4)	216 (31.3)		
Method			BMS 8-276	AITM 1.0010					



## HexPly<sup>®</sup> M21

## **Cured Woven Prepreg Properties**

Nomenclature : resin/resin content by weight (%)/reinforcement reference/width (mm)

## **Physical Properties**

	Units	M21/40%/46280	M21/37%/7581	M21/45%/120		
Fibre		HTA 6K	E-glass	E-glass		
Weave/UD		2x2 Twill	8HS	4HS		
Fibre Mass	g/m²	285	300	106		
Nominal Prepreg Mass	g/m²	475	476	193		
Nominal Cured Ply Thickness	mm (inch)	0.31 (0.0122)	0.255 (0.010)	0.109 (0.004)		
Nominal Fibre Volume	%	52.2	46.0	37.9		
Resin Density	g/cm <sup>3</sup> (lbs/ft <sup>3</sup> )	1.28 (79.9)				
Fibre Density	g/cm³ (lbs/ft³)	1.76 ( <i>10</i> 9.9)	2.56 (159.8)	2.56 (159.8)		
Nominal Laminate Density	g/cm³ (lbs/ft³)	153 (95.5)	1.87 (116.8)	1.77 (110.5)		

## **Mechanical Properties**

	Units	Temp °C (°F)	M21/40%/46280	M21/37%/7581	M21/45%/120
ILSS	MPa (ksi)	23 (73)	72 (10.4)	75 (10.8)	60 (8.7)
Method			EN 2563		EN 2377
Compression Strength	MPa (ksi)	23 (73)	888 (129)	692 (weft) (100)	674 (weft) (90)
Compression Modulus	GPa (msi)	23 (73)	63.4 (9.2)	-	-
Method			EN 2850B	-	-
Tensile Strength	MPa (ksi)	23 (73)	881 (128)	444 (64)	320 (weft) (46)
Tensile Modulus	GPa (msi)	23 (73)	72.1 ( <i>10.5</i> )	25.5 (3.7)	24.8 (weft) (3.6)
Method		EN 2597B	EN 2597B	EN 2747	
In-plane Shear Strength	MPa (ksi)	23 (73)	106 (15)	99 (14)	-
In-plane Shear Modulus	GPa (msi)	23 (73)	4.4 (0.64)	4.4 (0.64)	-
Method			AITM 1.0002	AITM 1.0002	-
Open Hole Tension	MPa (ksi)	23 (73)	320 (46)	-	-
Method - (25/50/25) (gros	s section)		AITM 1.0007	-	-
Open Hole Compression	MPa (ksi)	23 (73)	426 (62)	-	-
Method - (25/50/25) (gros	s section)		AITM 1.0008	-	-
CAI @ 0.3mm BVID	MPa (ksi)	23 (73)	263 (38.1)	-	-
(relaxed)					
CAI @ 1.0mm BVID	MPa (ksi)	23 (73)	245 (35.5)	-	-
CAI @ 30J	MPa (ksi)	23 (73)	273 (39.6)	-	-
Method			AITM 1.0010	-	-

Results for UD and Woven prepregs after an autoclave cure at 180°C for 120 minutes. Data normalised to Vf = 60% (Carbon) 50% (Glass), except for ILSS & IPS. Woven samples tested in the warp direction. Nominal cured ply thickness quoted is based on zero bleed and is determined using the fibre weight, resin content and resin & fibre density. Data quoted is for comparison only

## **Cured Matrix Properties**

Flexural Strength 147 MPa (21.3 ksi)

Flexural Modulus 3.5 GPa (0.51msi)

Flexural Strain 5% Method ISO 178

## Epoxy Matrix (180°C/356°F curing matrix)

#### **Prepreg Curing Conditions**

#### Typical Autoclave Cure Monolithic Part < 15mm thick

- 1. Apply full vacuum (1 bar).
- 2. Apply 7 bar gauge autoclave pressure.
- 3. Reduce vacuum to a safety value of -0.2 bar when the autoclave pressure reaches ~ 1 bar gauge.
- 4. Heat-up at 1-3°C/minute (2-8°F/minute) to
- Hold top at 1 0 0,1111 dto (2 0 1,1111 dto) to 180°C ± 5°C (356°F ± 9°F).
   Hold at 180°C ± 5°C (356°F ± 9°F) for 120
- minutes  $\pm$  5 minutes. 6. Cool at 2-5°C/minute (4-9°F/minute).
- Vent autoclave pressure when the compo-nent reaches 60°C (140°F) or below.



#### Typical Autoclave Cure Monolithic Part 15 - 40mm thick

- 1. Apply full vacuum (1 bar).
- 2. Apply 7 bar gauge autoclave pressure.
- 3. Reduce vacuum to a safety value of -0.2 bar when the autoclave pressure reaches ~ 1 bar gauge.
- 4. Heat-up at 0.5-1°C/minute
- (1-2°F/minute) to 150°C ± 5°C (302°F ± 9°F). 5. Hold at 150°C ± 5°C (302°F ± 9°F) for 180
- minutes ± 5 minutes. 6. Heat-up at 0.5 -1°C/minute (1-2°F/minute) to
- $180^{\circ}C \pm 5^{\circ}C (356^{\circ}F \pm 9^{\circ}F).$ 7. Hold at  $180^{\circ}C \pm 5^{\circ}C (356^{\circ}F \pm 9^{\circ}F)$  for 120 minutes ± 5 minutes.
- 8. Cool at 2-5°C/minute (4-9°F/minute).
- 9. Vent autoclave pressure when the component reaches 60°C (140°F) or below.



#### Typical Autoclave Cure Sandwich Structure -Honeycomb or Foam

- Apply -0.3 bar maximum vacuum. 1.
- 2. Do not apply autoclave pressure.
- 3. Heat-up at 1-3°C/minute (2-8°F/minute) to 135°C ± 5°C (275°F ± 9°F).
- 4. Hold at  $135^{\circ}C \pm 5^{\circ}C (275^{\circ}F \pm 9^{\circ}F)$  for 60 minutes ± 5 minutes.
- 5. After 60 minutes at 135°C (275°F), apply 2-3 bar gauge autoclave pressure (dependent on core density).
- 6. Remove vacuum when the autoclave pressure reaches  $\sim$  1 bar gauge. Heat-up at 1 –3°C/minute (2-8°F/minute) to
- 7  $180^{\circ}C \pm 5^{\circ}C (356^{\circ}F \pm 9^{\circ}F).$
- 8. Hold at  $180^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$  ( $356^{\circ}F \pm 9^{\circ}F$ ) for 120 minutes  $\pm$  5 minutes.
- Cool at 2-5°C/minute (4-9°F/minute). 9 10. Vent autoclave pressure when the component reaches 60°C (140°F) or below.





Tack Life:	15 days at RT (23°C/73°F)
Out Life:	30 days at RT (23°C/73°F)
Shelf Life:	12 months at $-18^{\circ}C$ (0°F) (from date of manufacture)
Definitions:	
Shelf Life:	The maximum storage life for HexPly® prepreg, when stored continuously, in a closed moisture-proof bag, at $-18^{\circ}$ C (0°F). To accurately establish the exact expiry date, consult the box label.
Tack Life:	The time, at room temperature, during which prepreg retains enough tack for easy component lay-up.
Out Life:	The maximum accumulated time allowed at room temperature between removal from the freezer and cure.
HovPlv®M21 r	propress should be stored as received in a cool dry place or in a refrigerator. After removal

HexPly<sup>®</sup>M21 prepregs should be stored as received in a cool dry place or in a refrigerator. After removal from refrigerator storage, prepreg should be allowed to reach room temperature before opening the polythene bag, thus preventing condensation (A full reel in its packaging can take up to 48 hours).

## **Precautions For Use**

The usual precautions when handling uncured synthetic resins and fibrous materials should be observed, and a Safety Data Sheet is available for this product. The use of clean, disposable, inert gloves provides protection for the operator and avoids contamination of material and components.

#### Important

All information is believed to be accurate but is given without acceptance of liability. Users should make their own assessment of the suitability of any product for the purposes required. All sales are made subject to our standard terms of sale which include limitations on liability and other important terms.

°Copyright Hexcel Publication FTA002d (Oct 2008)

#### **For More Information**

Hexcel is a leading worldwide supplier of composite materials to aerospace and other demanding industries. Our comprehensive product range includes:

- Carbon Fibre
- RTM Materials
- Honeycomb Cores
- Carbon, glass, aramid and hybrid prepregs
- Reinforcement Fabrics
- HexTOOL® composite tooling material

For US quotes, orders and product information call toll-free 1-800-688-7734

For other worldwide sales office telephone numbers and a full address list please go to:

http://www.hexcel.com/contact/salesoffices

- Structural Film Adhesives
   Honeycomb Sandwich Panels
- Engineered Core

## Fibres de Carbone T700G



Commercial documentation – AQ. 866-7 - Date: March 2014

HIGH-PERFORMANCE CARBON FIBER

## ΤΟΓΛΥ

## **T700G** COMMERCIAL DOCUMENTATION

1) Product

The fibre is produced by the treatment of an acrylic fibre precursor, with pyrolysis, surface treatment and sizing processes.

Each bobbin of TORAYCA carbon fibre is protected against dust and packed in container to prevent damage during transportation.

## 2) Requirements

The fibre shall comply with the requirements given in the table (see overleaf) for a period of 24 months after production if stored under normal conditions. The fibre shall be used after a minimum of 48 hours, conditioned between 20°C and 35°C in 40% to 80% relative humidity. The fibre shall be uniform in appearance and substantially free from yarn breakage and foreign bodies.

## 3) Quality control

Fibre properties: all fibre properties are established on a single production lot basis

1) Definition of lot (TY-020B)

A "lot" of fibre is carbonized from one creel load of precursor and carbonized on the same equipment under one set of processing conditions.

2) Sampling plan

The sampling plan for inspection is based on ISO-3951 "Sampling Procedures and Tables for Inspection by Variables for percent Defective".

3) Testing methods

Testing methods are based on the following TORAYCA standards:

Tensile properties	TY-030B-01 (current version)
Density	TY-030B-02 (current version)
Yield	TY-030B-03 (current version)
Sizing amount	TY-030B-05 (current version)
Twist	TY-030B-06 (current version)

4) Presentation of properties

Lot properties are obtained by taking the average values of each bobbin in the sampling plan. Tensile properties of each bobbin are the mean values of measurements taken on five specimens.

4) Certification

Each lot of fibre is certified by the manufacturer as fulfilling the requirements of this specification. A conformity certificate is sent to the customer with each delivery.

## Commercial documentation – AQ. 866-7 - Date: March 2014

**TORAY** Toray Carbon Fibers Europe

## 5) Fibre Properties

Property	Unit	Number of filaments	Nominal Value*
Tensile Strength	MPa (kgf/mm <sup>2</sup> )		4900 (500)
Tensile Modulus	GPa (10 <sup>°</sup> kgf/mm <sup>2</sup> )		240 (24.5)
Elongation	%		2.0
Density	g/cm³	12000	1.78
Yield	g/1000 m	12000	800
Sizing Type & Amount		31E 0.	5%
Twist		Never Twisted	

\*The stated values are typical values. For design purposes, please contact us.

```
6) Functional Properties
```

Property	Unit	Number of filaments	Nominal Value
Specific Heat	Cal/g.°C		-
Electric Resistivity	x 10⁻³		-
CTE	α10 <sup>-6</sup> /°C		-
Thermal Conductivity	Cal/cm.s.°C		-
Cross Sectional Area	mm²	12000	0.45
Filament Diameter	μm		7

## 7) Composite Properties\*

Property	Unit	Nominal Value
Tensile Strength	MPa (kgf/mm²)	2450 (250)
Tensile Modulus	GPa (10 <sup>3</sup> kgf/mm²)	140 (14.3)
Tensile Strain	%	1.8
Compressive Strength	MPa (kgf/mm²)	1570 (160)
Flexural Modulus	GPa (10 <sup>3</sup> kgf/mm²)	135 (14)
ILSS	MPa (kgf/mm <sup>2</sup> )	93 (9.5)

\* Toray 3900-2 - 180°C resin system. Measured temperature: RT. Normalized to 60% fiber volume.

TORAY CARBON FIBERS EUROPE	
Marketing & Sales Division	Head Office & Plant
Le Sequana II – 87, quai Panhard et Levassor	Route de Lagor
75 634 Paris Cedex 13 - France	64150 Abidos - France
Tel: 33 (0)1 56 61 12 80	Tel: 33 (0)5 59 60 71 00
Fax: 33 (0)1 53 79 99 01	Fax: 33 (0)5 59 60 71 10
Email: info@toray-cfe.com	
Website: www.toray-cfe.com	

## Annexe II - Calcul du débit massique de vapeur d'eau lié avec l'humidité relative du mélange humide (azote + eau).

L'humidité relative ( $\phi$ ) correspond au rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau, contenue dans le gaz considéré, sur la valeur de pression de vapeur saturante.

$$\phi(\%) = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} \times 10$$
 (II.1)

Où  $P_{sat}(T)$  est calculé à l'aide de la formule de Clapeyron, en prenant comme hypothèse que la vapeur se comporte comme un gaz parfait (1bar).

$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right) = \frac{M_{H2O}L_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$
(II.2)

Dans notre cas  $P_0 = 1$  atm,  $T_0 = 373$  K,  $M_{H2O} = 0,018$  Kg/mol (masse molaire d'eau),  $L_v = 2,26 \times 10^6$  J/kg (chaleur latente de vaporisation d'eau), R = 8,31447 J/mol.K (constante des gaz parfaits).

Le générateur d'humidité envoie de l'azote humide avec un taux d'humidité relative de 50 % (70°C) et un débit de mélange de 3 L/h (50 mL/min). On aura,  $P_{sat} = 0,32$  atm, obtenue par la formule de Clapeyron (I.2). D'où on en déduit la valeur de  $P_{vap} = 0,16$  atm de l'équation (I.1).

En faisant l'hypothèse que les gaz se comportement comme des gaz parfaits sous pression atmosphérique et  $\rho_{vap} = M_{H2O}P_{vap}/RT_0 = 0,094 \text{ kg/m}^3$ .

$$\frac{Q_{vap}}{Q_{total}} = \frac{P_{vap}}{P_0}$$
(II.3)

Le débit volumique de vapeur d'eau  $Q_{vap}=8$  mL/min, ce qui correspond à un débit massique de la vapeur d'eau d'environ 45 mg/h.

## Annexe III - Analyse thermogravimétrique de la fibre de carbone T700SC



# Annexe IV - Valeurs de $S_j$ pour les 17 fonctions cinétiques d'avancement en vapo-thermolyse et en pyrolyse

En utilisant les valeurs de  $A_{inv}$  et  $E_{inv}$  obtenus, la méthode IKP permet également de déterminer la/les fonction(s) cinétique(s) qui décri(ven)t le mieux le processus de dégradation. Sachant n le nombre totale des valeurs expérimentales de  $(d\alpha/dT)_{iv}$ , la somme des carrés résiduelles pour chaque fonction  $f_i(\alpha)$  et pour chaque vitesse de chauffe  $\beta_v$  est calculée par :

$$(n-1)S_{jv}^{2} = \sum_{i=1}^{i=n} \left| \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{iv} - \frac{A_{inv}}{B_{v}} \exp\left( \frac{-E_{inv}}{RT_{iv}} \right) f_{j}(\alpha) \right|^{2}$$
(IV.1)

La fonction cinétique la plus probable est définie par le minimum des valeurs moyennes  $S_{jv}$ , calculer par la relation :

$$\overline{S}_j = \frac{1}{p} \sum_{\nu=1}^{\nu=p} S_{j\nu}$$
 avec p le nombre de vitesses de chauffe utilisées (IV.2)

Les valeurs moyennes de S<sub>j</sub> calculées pour chaque fonction cinétique j en vapothermolyse et en pyrolyse sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

				Compo	site PA6				
	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S5</b>	<b>S6</b>	<b>S7</b>	<b>S8</b>	<b>S9</b>
Vapo	0,00410	0,00418	0,00509	0,00573	0,00637	0,01041	0,00534	0,00570	0,00579
Pyro	0,00483	0,00466	0,00532	0,00590	0,00655	0,00999	0,00563	0,00591	0,00575
	S10	S11	S12	<b>S13</b>	S14	S15	<b>S16</b>	S17	<b>S18</b>
Vapo	0,00369	0,01166	0,04263	0,03156	0,02067	0,00388	0,00264	0,00734	0,01670
Pyro	0,00415	0,01336	0,04072	0,03009	0,01966	0,00442	0,00327	0,00717	0,01887
				Compo	site PPS				
	<b>S1</b>	S2	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S</b> 5	<b>S6</b>	<b>S7</b>	<b>S8</b>	<b>S9</b>
Vapo	0,01246	0,00892	0,00631	0,00571	0,00571	0,02008	0,00691	0,00594	0,01094
Pyro	0,01539	0,01085	0,00738	0,00650	0,00642	0,02451	0,00801	0,00676	0,01574
	<b>S10</b>	S11	S12	<b>S13</b>	S14	S15	<b>S16</b>	<b>S17</b>	<b>S18</b>
Vapo	0,00777	0,01767	0,07700	0,05786	0,03881	0,01092	0,01050	0,01399	0,01779
Pyro	0,01776	0,04828	0,09441	0,07096	0,04759	0,01337	0,01307	0,01697	0,06314

## Méthode de calcul pour la probabilité associé à chaque fonction cinétique

Les probabilités associées à chaque fonction est calculé en employant le rapport :

$$F_j = \frac{\bar{S}_j^2}{\bar{S}_{min}^2}$$
(IV.3)

avec  $\overline{S_j}^2 = \frac{1}{p} \sum_{\nu=1}^{\nu=p} S_{j\nu}^2$  et  $\overline{S_{min}}^2$  la valeur minimum moyenne de la dispersion résiduelle.

Le rapport F<sub>i</sub> obéit à une loi de Fisher F :

$$q\left(F_{j}\right) = \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma^{2}\left(\frac{\nu}{2}\right)} \times \frac{F_{j}^{\frac{\nu}{2}-1}}{(1+F_{j})^{\nu}}$$
(IV.4)

où v est le nombre de degrés de liberté, égale pour chaque dispersion, et  $\Gamma$  est la fonction Gamma. La probabilité d'une fonction cinétique est donc calculé par :

$$P_j = \frac{Z_j}{\sum_{j=1}^{j=18} Z_j}$$
(IV.5)

avec  $Z_j = 1 - \frac{\Gamma(\nu)}{\Gamma^2(\frac{\nu}{2})} \int_0^{F_j} x^{\frac{\nu}{2}-1} (1+x)^{-\nu} dx$ 

Les graphiques ci-dessous montrent les probabilités, associées à chaque fonction cinétique, calculées pour la dégradation du PA6 et du PPS, respectivement.



Figure IV.1 – Probabilités de chaque fonction cinétique pour le PA6



Figure IV.2 – Probabilités de chaque fonction cinétique pour le PPS

## Annexe V - Modélisation sous COMSOL des transferts de chaleur et écoulement des fluides au sein du four de vapo-thermolyse

Afin de mieux comprendre les phénomènes de transfert de chaleur et l'écoulement de fluide dans le four, pendant le procédé de vapo-thermolyse, un modèle 3D a été construit. Ce modèle, capable de simuler la distribution de température et de la vitesse du fluide de manière détaillée, a été construit en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics. C'est un outil basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel permet de simuler de nombreuses physiques et applications en ingénierie et tout particulièrement les phénomènes couplés ou simulation multi-physiques.

La géométrie utilisée dans le modèle est illustrée dans la Figure V.1. Le réacteur est composé de deux parties différentes. Une partie non chauffante située en haut et une autre partie chauffante, via des résistances électriques, située sur tout le reste de longueur du four. Le montage comprend aussi un creuset de 1L placé à l'intérieur du réacteur. La vapeur d'eau surchauffée et l'azote entrent par les six trous ronds percés en bas du creuset. Une «couronne», en matériau inerte, est posée au dessus du creuset pour guider la chute des échantillons.



Figure V.1 – Géométrie du four pilote (exprimé en m)

Dans un premier temps, la modélisation a pour but d'étudier l'influence de deux paramètres opératoires (la température du four et le débit de vapeur d'eau) sur l'écoulement des fluides et le transfert de chaleur, sans considérer la dégradation des matériaux composites. L'impact du nombre des pièce de composites, ainsi que leurs distribution dans le creuset ont été intégré à la modélisation réalisée en régime stationnaire.

## - Ecoulement de Fluide

Pour démarrer notre étude, on détermine le régime d'écoulement par le calcul du nombre de Reynolds. On suppose que le fluide se comporte comme un gaz parfait et que le débit maximal de vapeur d'eau pendant la vapo-thermolyse est 500 g/h. Le générateur de vapeur envoie la vapeur d'eau surchauffée à une température de 200°C.

En prenant l'équation du gaz parfait avec P = 1 atm et T = 473,15 K.

$$\rho = \frac{P \times M}{R \times T} = 458 g/m^3$$
 M est la masse molaire d'eau, M = 18 g/mol

D'où, le débit volumique de la vapeur d'eau :

$$Wv = \frac{Wm}{\rho} = 1,1m^3/h$$
 Wm est le débit massique maxima

Vitesse du fluide :

$$v = \frac{Wv}{r^2 \times \pi} = 169m/h \approx 0.05m/s$$
 avec r = 0.0455 m (rayon interne du creuset)

Le nombre de Reynolds dans ces conditions est :

$$Re = \frac{\rho \times v \times 2r}{\mu} = 13 < 2000$$
 avec la viscosité dynamique  $\mu = 1.6 \times 10^{-4} \text{ Pa} \times s^{-1}$ 

L'écoulement dans le réacteur est raisonnablement assumé en régime laminaire, soit parabolique en section axiale du réacteur cylindrique. La symétrie générale de l'ensemble fait que l'on peut réduire la modélisation en 2D symétrique (YE, 2012). Cependant, l'intérêt de réaliser le modèle en 3D est de mieux représenter le four et d'être plus réaliste pour tester l'influence de la disposition des pièces dans le creuset.

Les équations de Navier-Stokes ont été appliquées pour modéliser l'écoulement du fluide. L'équation V.1 représente le bilan de la quantité de mouvement et l'équation V.2 est l'équation de continuité qui représente la conservation de la masse. La force volumique F a été utilisée pour intégrer les effets de la gravité.

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \rho(\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{u} = \boldsymbol{\nabla} \cdot \left[ -P + \mu(\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u} + (\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{u}) \right] + F$$
(V.1)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{u}) = 0 \tag{V.2}$$

Dans notre cas, les équations sont résolues en considérant l'écoulement monophasique, les fluides compressibles et le régime stationnaire ( $\frac{\partial u}{\partial t} = 0$  et  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ ). Les conditions aux limites appliquées aux équations de Navier-Stokes ont été la condition typique de nonglissement sur la paroi (la vitesse est nulle, **u**=0). Le débit massique de la vapeur d'eau W<sub>m</sub> varie entre 50 et 200 g.h<sup>-1</sup> et la pression à la sortie du four est égale à la pression atmosphérique P = P<sub>0</sub> = 1 atm.

## - Transfert de chaleur

Le transfert d'énergie par chaleur se réalise généralement par une combinaison de plusieurs modes de transferts. Pour simuler les transferts thermiques, on a couplé deux modèles : le transfert thermique dans le fluide et le transfert thermique dans le solide. L'équation V.3 décrit le bilan énergétique appliqué dans le modèle.

$$\rho C_P \boldsymbol{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \tag{V.3}$$

Le terme de conduction dans l'équation a été décrit en utilisant la loi de Fourier de conduction de la chaleur et indique que le flux de chaleur par conduction est proportionnel au gradient de température (MENG et al., 2012). Cette loi modélise le transfert de chaleur dans le solide. Le transfert de chaleur par convection dans le four se produit au niveau de l'écoulement du fluide. L'énergie engendrée ou absorbée par la réaction (Q) n'a pas été prise en compte dans cette première étude, Q = 0.

L'effet de la radiation a été également simulé. Le modèle de rayonnement de surface à surface a été utilisé pour représenter le transfert de chaleur entre la surface de contour et les sources d'énergie externes (YE, 2012). Le four et le creuset sont considérés comme des corps gris et le milieu transparent. Le flux résultant émis (W.m<sup>-2</sup>) par élément de surface est :

$$J = (1 - \varepsilon)G + \varepsilon\sigma T^4 \tag{V.4}$$

Les conditions initiales de température ont été définies à partir de mesures expérimentales. La température des parois chauffantes est directement contrôlée par la consigne du four,  $Tr \ge 500^{\circ}C$ . La température du fluide à l'entrée Te se trouve toujours à un

écart de 100°C au dessous de celle de la consigne, Tr. On définit donc Te = Tr -100°C. La température à la sortie du four a été définie à partir de l'équation  $-n \cdot (-k\nabla T) = 0$ . Cette équation fournit une condition de frontière adaptée pour le transfert de chaleur prédominant par convection au niveau des limites de sortie. Dans un modèle de transfert de chaleur par convection, cet état indique que le transfert de chaleur sur cette limite se fait uniquement par convection. Le gradient de température dans la direction de la normale est égal à zéro et il n'y a pas de rayonnement. C'est généralement une bonne approximation des conditions aux limites de sortie dans un modèle de transfert de fluide. Finalement, on suppose que la partie en bas du creuset et les parois non chauffantes du four sont parfaitement isolées thermiquement.

Les variables et leurs unités utilisées dans les équations sont résumées dans tableau V.1.

	Variables							
ρ	densité du fluide (kg.m <sup>-3</sup> )	Ср	chaleur spécifique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )					
u	vitesse (m.s <sup>-1</sup> )	k	conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )					
Р	pression (Pa)	Q	énergie de la réaction (W.m <sup>-3</sup> )					
μ	viscosité dynamique (N.s.m <sup>-2</sup> )	G	irradiation (W m <sup>-2</sup> )					
t	temps (s)	8	émissivité (sans dimension)					
F	résultante des forces s'exerçant dans le	σ	constante de Stephan (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-4</sup> )					
flu	nide $(N.m^{-3})$							

Fableau V.1 – Variables	s des équations	utilisées dans	le modèle
-------------------------	-----------------	----------------	-----------

## Résultats de la modélisation

La Figure V.2 présente graphiquement la distribution de la vitesse et le profil de température globale à l'intérieur du four, où la température de consigne du four  $T_r$  a été fixée à 500 °C, la température du fluide à l'entrée  $T_e = 400$  °C et le débit de vapeur d'eau  $W_m = 50$  g.h<sup>-1</sup>.



Figure V.2 – Profil de vitesse (m/s) et température (°C) dans le réacteur

Le logiciel COMSOL permet de visualiser les résultats sous formes de remplissage de couler, de champ de flèches, de graphiques 2D, etc. Dans le graphique situé à gauche (profil de vitesse), les vecteurs vitesses sont représentés avec des flèches rouges indiquant la magnitude de la vitesse. Avec l'option « derived values » on peut calculer une intégrale, une moyenne, un minimum ou un maximum sur un volume, une surface ou une ligne.

Le champs de vitesse illustré dans le premier graphique montre que le fluide subit une expansion quand il entre dans le réacteur. L'écoulement accélère à l'entrée du creuset, car le diamètre des trous ronds est petit, puis se ralentit en sortie du creuset. La vitesse normale maximale calculée est de 6,63 cm.s<sup>-1</sup>. Le profil devient parabolique après une distance d'environ 6 cm à l'intérieur du creuset, où la vitesse moyenne est de 0,35 cm.s<sup>-1</sup>. Cependant, dans la chambre du four on observe un écoulement encore plus lent avec une vitesse moyenne de 0,2 cm.s<sup>-1</sup>.

Le profil de température représenté à droite permet d'observer qu'à l'intérieur du creuset la température reste presque homogène, autour de 430°C et moins froide que dans la chambre

du four (moyenne de 482°C), où les parois sont chauffées par les résistances électriques. Ceci peut être expliqué car l'intérieur du creuset reste isolée par sa paroi en alumine (YE, 2012).

## Etude Paramétrique

Les influences des deux paramètres opératoires, la température du four et le débit de la vapeur d'eau, sur l'écoulement des fluides et le transfert de chaleur on été simulées. Une série de modélisations a été réalisée et comparée en modifiant les valeurs initiales.





Figure V.3 – Influence des Paramètres sur l'écoulement des fluides

On constate dans la Figure V.3 que lorsque la température de consigne du four passe de 500°C à 600°C sans changement du débit (a→b), la vitesse d'écoulement devient légèrement plus élevée. Cependant si le débit varie de 50 g.h<sup>-1</sup> à 200 g.h<sup>-1</sup> avec la même température (a→c), la vitesse subit une augmentation d'un facteur 4 environ, ce qui est cohérent avec l'augmentation du débit. Il engendre plus de perturbations d'écoulement à l'entrée.

On peut conclure que la vitesse moyenne du fluide est plus sensible au changement du débit de la vapeur d'eau qu'au changement de température. Toutefois, le temps de séjour dans le réacteur diminue avec l'augmentation de la température ou l'augmentation du débit d'eau (YE, 2012).

La figure V.4 montre le profil de température avec deux différents débits et dans deux températures du four différentes.



Température (°C)

Figure V.4 – Influence des paramètres sur le profil de température

Si on élève la température de 500°C à 600°C avec le même débit ( $a\rightarrow b$ ), la température moyenne se stabilise d'environ 17°C au-dessous de celle de la consigne. La température à l'intérieur du four diminue lorsque le débit augmente de 50 g.h<sup>-1</sup> à 200 g.h<sup>-1</sup>, alors que l'écart de température entre eux n'est que de 10°C. On peut tout de même observer que la zone froide à été légèrement élargie.

D'après ces résultats, la température du four est peu influencée par le débit d'eau et dépend plutôt de la température de consigne. On observe que, quelle que soit la consigne du four, le profil de température reste plus ou moins homogène à l'intérieur du creuset.

## Influence de la disposition des composites dans le four

Afin de simuler des situations réelles avec la présence des échantillons et tester l'influence de la disposition des pièces dans le creuset, trois situations différentes ont été étudiées : la première où la pièce de composite tombe au centre du creuset, une autre où la pièce tombe sur un côté du creuset et la dernière situation représente une grande pièce ou plusieurs petites plaques les unes sur les autres.

Les dimensions considérées pour chaque pièce de composite sont : 50×45×0,28 mm avec 0,8 g de masse. On suppose que les composites ont des propriétés physiques proches des matériaux réels.



1) Une pièce au centre



2) Une pièce à côté



3) Une grande au centre  $\approx 60$  pièces (50 g)

Figure V.5 – Disposition des pièces des composites dans le creuset

Les modélisations ont été effectuées avec les valeurs initiales de 500°C pour la température de consigne du four et 50 g.h<sup>-1</sup> pour le débit d'eau afin de comparer les résultats avec celui du modèle réalisé sans la présence de composites Figure V.2.



Champ de Vitesse (m/s)

Figure V.6 – Influence des échantillons dans l'écoulement des fluides



Figure V.7 – Influence des échantillons dans l'écoulement des fluides

Si on compare avec le modèle sans échantillon Figure V.2, on note que les composites introduits engendrent une augmentation de la vitesse du fluide à l'entrée du creuset. On observe que les obstacles changent le chemin de l'écoulement et créent des perturbations à l'entrée. Cependant, le fluide reprend rapidement son cours et l'écoulement reste laminaire.

L'influence des composites sur le profil de température est également observée dans la Figure V.7. On constate que plus les pièces sont grandes, plus l'environnement autours des composites sera froid. Sans considérer la réaction de dégradation thermique, l'échange de chaleur entre le composite et le creuset arrive à l'équilibre, c'est-à-dire qu'on peut considérer la température du composite égale à celle du fond du creuset (l'entrée du four). Cette information est importante pour modéliser les réactions de dégradation.

## Modeling of Fluid Flow and Heat Transfer During a Steam-Thermolysis Process for Recycling Carbon Fiber Reinforced Polymer

Andréa Oliveira Nunes<sup>1</sup>, Yannick Soudais<sup>1</sup>, Radu BARNA<sup>1</sup>, Arezki Bounacer<sup>1</sup>, Yuting Yang<sup>1</sup> 1. Centre RAPSODEE - Ecole des Mines d'Albi, Campus Jarlard, route de Teillet, 81000 Albi, France

## Introduction

Different types of technologies to recycle carbon fiber reinforced polymer (CFRP) waste have been studied. The steam-thermolysis is a process that combines pyrolysis and superheated steam at atmospheric pressure to decompose the organic matrix of the composite. The waste is introduced into a bench-scale reactor heated at high temperatures under nitrogen atmosphere. A humidity generator is coupled in the reactor gas inlets to provide a flux of superheated steam. A 3D model was built using COMSOL Multiphysics Software to better understand velocity and temperature profiles during the steam-thermolysis process within the reactor.



Figure 1. 3D reactor geometry

## Computational Methods: Fluid flow

The hypothesis on the flow regime was justified by calculating Reynolds number with the maximum steam flow rate used during the steam-thermolysis.

$$Re = \frac{\rho \times v \times 2r}{\mu} = 13 < 2000$$
 \* (Régime laminaire)

The Navier-Stokes equations were applied to model the fluid flow within the furnace.

$$\rho(\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{\nabla})\boldsymbol{u} = \boldsymbol{\nabla}\cdot\left[-P + \mu(\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u} + (\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{u})\right] + F$$

 $\nabla \cdot (\rho \boldsymbol{u}) = 0$  (compressible flow)

Boundary conditions

Inlet:	steam flow rate W <sub>m</sub> = 50 - 200 g/h;
Outlet:	P = 1 atm;
Wall:	no slip (u = 0) .

## Heat Transfer

A general heat transfer equation including conduction, convection and radiation was used in the model.

 $\rho C_P \boldsymbol{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q$ 

Surface to surface radiation interface was also applied to simulate the radiation effect.



\*p: the density of fluid kg m<sup>-3</sup>; u: the velocity m s<sup>-1</sup>; u: the dynamic viscosity Pa s; P: pressure Pa;

heat capacity of the fluid kJ kg<sup>-1</sup>k<sup>-1</sup>; T: t k: thermal conductivity of the materials V

#### Results Without composite

The fluid velocity is more sensitive to steam flow rate changes than temperature changes;





The temperature decreased when the flow rate increases.



Figure 3. Effects of different parameters on temperature profile

## **Composite influence**



The introduction of composites produces an increase of the fluid velocity at crucible inlet;

The environment around the composite becomes colder when the number of composites pieces increases.

Figure 4. Pieces arrangements



Figure 5. Effects of the introduction of composites

## Conclusions

- The 3D COMSOL model is a useful tool for gaining a better insight into temperature and velocity profiles in the furnace during the steam-thermolysis;
- The increase of the steam flow rate and/or the furnace temperature leads a reduction in the residence time within the reactor. Conversely, the flow changes may affect the temperature profile within the crucible;
- The decomposition reaction of the composite polymer resin will be further integrated in the model.

Excerpt from the Proceedings of the 2013 COMSOL Conference in Rotterdam

Annexe VI - MEB - Fibres récupérées de chaque condition opératoire du plan d'expériences L4 pour composite PA 6



Fibres vierges T700SC



essai 2 (T = 450°C, t = 2h,  $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 93,79 %



essai 4 (T = 500°C, t = 2h,  $Q_{mH2O} = 40 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 98,78 %



essai 1 (T = 450°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 40 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 93,05%



essai 3 (T = 500°C, t = 1h,  $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 95,10 %



pyrolyse (T = 500°C, t = 2h) r = 97,79 %

## **Annexe VII - MEB - Fibres récupérées des essais supplémentaires en vapo-thermolyse pour composite PPS**



Condition 1 (T =  $550^{\circ}$ C, t = 2 h, ratio eau/composite = 4



Condition 2 (T = 550°C, t = 2 h, ratio eau/composite = 5



Condition 3 (T =  $550^{\circ}$ C, t = 2 h, ratio eau/composite = 6



Condition 1 (T = 550°C, t = 2 h, ratio eau/composite = 4



Condition 2 (T = 550°C, t = 2 h, ratio eau/composite = 5



Condition 3 (T = 550°C, t = 2 h, ratio eau/composite = 6

## Annexe VIII - MEB – Fibres de carbone vierges

MEB - Fibres de carbone vierges T700SC



## Fibres de carbone vierges IMS60



Annexe IX - MEB - Fibres de carbone récupérées du traitement du mélange (sans PPS) par vapo-thermolyse



MEB (Suite) - Fibres de carbone récupérées du traitement du mélange (sans PPS) par vapo-thermolyse



## Annexe X - Machine de découpage au jet d'eau Byjet Pro 3015

1. Fiche technique



Technical Data ByJet Pro





ByJet Pro 3015

Length	13450
Width	5900
Height	2550
	figures in mm

Waterjet cutting system	ByJet Pro 3015
Work area for flat processing	x = 3000 mm
	y = 1500 mm
	z = 230 mm
Number of cutting heads	1, 2, 4
Minimum and maximum carriage clearance	220 mm/1500 mm
Maximum positioning speed parallel to the x, y axis	60 m/min
Maximum cutting speed	50 m/min
Minimum processing speed	0.001 m/min
Positioning accuracy Pa ***	± 0.08 mm/axis
Repeatability Ps***	± 0.025 mm/axis
Maximum load capacity of the frame	4000 kg
Maximum load capacity per grate bar	120 kg
Maximum number of grate bars	30
Maximum workpiece weight flat part	up to 790 kg/m <sup>2</sup>
Maximum work area for round-part processing *	Ø = 420 mm
	L = 2950 mm
Maximum workpiece weight round part	500 kg
Maximum level difference with automatic water level reduction	290 mm (50 mm above material support grate)
Machine weight including units**	9850 kg
Machine weight including units with water**	14250 kg
Foundation	normal, reinforced industrial flooring in accordance with the installation plan
Total electrical load machine	64 kW
Prefusing	125 AT
Operation via control panel	with 15" touch screen, keyboard, mouse, and hand-held controller
Disk drives	USB, DVD burner
Network connection	RJ45 connection 10/100 Mbits/s
* Longer tubes on request	

\*\* The precise data can vary depending on the individual installation plan

\*\*\* Machine precision according to VDI/DGQ 3441. The precision depends on the type of material and its pre-treatment, the material thickness and the sheet size and its warming.

High-pressure pump	ByPump Active
Maximum operating pressure	3800 bar
Supply volume	0 to 5 l/min
Maximum jet size in single-head operation	Ø 0.4 mm
Maximum jet size in two-head operation	Ø 0.3 mm
Recommended jet size in two-head operation	Ø 0.28 mm

For material thicknesses above 150 mm, a ByPump Ultra respectively a ByPump Ultra<sup>+</sup> with over 5000 cutting pressure is recommended. Please contact your sales advisor.

The right to make changes to dimensions, construction, and equipment is reserved. ISO-9001-certified.

## Bystronic Best choice.

Laser | Bending | Waterjet bystronic.com 2. Calcul du pourcentage d'utilisation de la machine dédié à la découpe des composites que subissent le traitement par vapo-thermolyse.

Tout d'abord, il faut estimer le temps de travail de la machine de découpe. Notre unité fonctionnelle a été établie avec une durée de vie de 10 ans. On suppose que la machine fonctionne 300 jours par an et 8 heures par jour.

*Temps de travail total*<sub>machine</sub> =  $24\,000$  heures

La machine a une vitesse maximale (50 m.min<sup>-1</sup>). En considérant la dimension souhaitée des pièces composites à la sortie (5 x 5 x 0,028 cm), une vitesse de 20 m.min<sup>-1</sup> a été envisagée comme une valeur appropriée pour découper 1 kg de composites, soit environ 666,67 cm<sup>3</sup> ( $\rho_{composite} = 1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

L'épaisseur des rubans des composites est souvent de l'ordre de quelques mm (0,28 mm). La surface à découper, que représente 1 kg de composite, est approximativement 23810 cm<sup>2</sup>, soit une plaque de 154 cm x 154 cm. Les limitations de dimensions du four vapo-thermolyse imposent que les composites doivent être des carrés 5 x 5 cm, ce qui implique que la grosse plaque doit être coupée 30 fois de chaque coté (voir figure X.1). La quantité linéaire à couper est de 9240 cm.



Figure X.1 – Schéma de la découpe des plaques des composites

En sachant que la vitesse de coupe est 20 m.min<sup>-1</sup>, le temps nécessaire est calculé :

Temps de découpe<sub>1 kg composite</sub> 
$$=$$
  $\frac{92,40}{20}$   $=$  4,6 min  $=$  0,077 heures

On rappelle que le four de vapo-thermolyse traite 3 000 kg pendant 10 ans. Le temps total de découpe des composites est d'environ 231 heures. Finalement, le pourcentage d'utilisation de découpe est déterminé :

 $Pourcentage \ d'utilisation_{machine \ de \ découpe} = \frac{Temps \ de \ découpe \ total_{composite}}{Temps \ de \ travail \ total_{machine}} \times 100$   $Pourcentage \ d'utilisation_{machine \ de \ découpe} = \frac{231}{24000} \times 100 = 0.96 \ \%$ 

## Liste des Figures

Figure 1.1 – Structure chimique de la résine DGEBA	19
Figure 1.2 – Structures (a) thermoplastiques et (b) thermodurcissables	20
Figure 1.3 – Procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN (DUPUPET, 2008)	22
Figure 1.4 - Feuille en fibre de carbone préimpégnée	24
Figure 1.5 – Demande mondiale en fibre de carbone 2008-2020 (*estimé)	25
Figure 1.6 – Demande en fibres de carbone par application - 2013 (Luncintel, 2014)	25
Figure 1.7 – Evolution du nombre d'articles publiés dans le domaine du recyclage des composites	
(Web of science)	27
Figure 1.8 – Solvolyse d'une raquette de tennis (SHIBATA et al., 2011)	31
Figure 1.9 - Fibres récupérées après solvolyse dans l'eau supercritique : (gauche) 80 % d'éliminati	ion
de la résine ; (droite) utilisation de KOH et taux de dégradation de 95 %	32
Figure 1.10 – Les prepregs (gauche) et les fibres de carbone recyclées (droite)	33
Figure 1.11 – (a) composite avant pyrolyse, (b) après pyrolyse et (c) après oxydation	38
Figure 1.12 - Traitement thermique de composites en four à lit fluidisé	39
Figure 2.1 - Rubans Carbostamp Thermoplastiques	52
Figure 2.2 - Structure chimique du polyamide 6 (PA6)	53
Figure 2.3 –Structure chimique du polysulfure de phénylène (PPS)	53
Figure 2.4 – Code d'identification des fibres Torayca®	54
Figure 2.5 – Composite RTM6	55
Figure 2.6 – Composite SR1710	56
Figure 2.7 - Composite Sikadur 30	57
Figure 2.8 - Composite M21	58
Figure 2.9 - Schéma d'une éprouvette pour l'essai de traction	59
Figure 2.10 – Montage pour l'essai de traction sur monofilament	60
Figure 3.1 – Image MEB du composite PA6 : (a) avant et (b) après dégradation chimique	67
Figure 3.2 – Image MEB du composite PPS : (a) avant et (b) après dégradation chimique	67
Figure 3.3 - Thermogravimétrie dynamique des composites thermodurcissables (YE, 2012)	70
Figure 3.4 - Thermogravimétrie dynamique des composites thermoplastiques	70
Figure 3.5 - Analyse thermogravimétrique du composite PA6 en vapo-thermolyse et en pyrolyse	73
Figure 3.6 – Image MEB des fibres obtenues du composite PA6 après les analyse	
thermogravimétriques : (a) vapo-thermolyse et (b) pyrolyse	73
Figure 3.7 - Analyse thermogravimétrique du composite PPS en vapo-thermolyse et en pyrolyse	74
Figure 3.8 - Image MEB des fibres obtenues du composite PPS après les analyse	
thermogravimétriques : (a) vapo-thermolyse et (b) pyrolyse	74
Figure 3.9 – DSC des composites en vapo-thermolyse	75
Figure 3.10 - DTG de la vapo-thermolyse du composite PA6 à 10°C/min	80
Figure 3.11 - Méthode Kissinger pour le calcul de l'énergie d'activation de la dégradation du	
composite PA6 en vapo-thermolyse et en pyrolyse	81
Figure 3.12 - Méthode Kissinger pour le calcul de l'énergie d'activation de la dégradation du	
composite PPS en vapo-thermolyse et en pyrolyse	81
Figure 3.13 - Effet de compensation observée pour le composite PA6, en vapo-thermolyse et en	
pyrolyse, pour les différentes vitesses de chauffe	85
Figure 3.14 - Effet de compensation observée pour le composite PPS, en vapo-thermolyse et en	
pyrolyse, pour les différentes vitesses de chauffe	85

Figure 3.15 - Méthode IKP : $\alpha v^* = f(\beta v^*)$ pour la dégradation de la résine PA6 et PPS en vapo-	
thermolyse et en pyrolyse	86
Figure 3.16 – Données expérimentales et calculées de $d\alpha/dT$ pour le composite PA6	88
Figure 3.17 - Hydrolyse des liaisons peptidiques du PA6	88
Figure 3.18 – Probabilité de chaque fonction cinétique pour le PA6	89
Figure 3.19 - Probabilités de chaque fonction cinétique pour le PPS	90
Figure 3.20 - Mécanisme de dégradation du PPS (BUDGELL et al., 1993)	90
Figure 4.1 - Schéma du four PRITherm	101
Figure 4.2 - Schéma du préparateur (condenseur)	101
Figure 4.3 – Influence des échantillons dans l'écoulement des fluides (gauche) et sur le profil de	
température (droite)	102
Figure 4.4 - Graphique des effets des facteurs sur le taux de dégradation de la résine PA 6 – Plan	
d'expériences L9	108
Figure 4.5 - Graphique des effets des facteurs sur la conservation de la résistance à la traction - plan	1
d'expériences L9	109
Figure 4.6 - fibres vierges	110
Figure 4.7 - essai 1 (T = 400°C, t = 30 min, $Q_{mH2O} = 0$ g.h <sup>-1</sup> , $Q_{N2} = 5$ L.min <sup>-1</sup> ) r = 90,68%	110
Figure 4.8 - essai 2 (T = 400°C, t = 1h, $Q_{mH2O} = 50 \text{ g.h}^{-1}$ , $Q_{N2} = 10 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 93,51%	110
Figure 4.9 - essai 3 (T = 400°C, t = 2h, $Q_{mH2O}$ = 100 g.h <sup>-1</sup> , $Q_{N2}$ = 20 L.min <sup>-1</sup> ) r = 91,87 %	110
Figure 4.10 - essai 4 (T = 500°C, t = 30 min, $Q_{mH2O} = 50 \text{ g.h}^{-1}$ , $Q_{N2} = 20 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 94,34%	110
Figure 4.11 - essai 5 (T = 500°C, t = 1h, $Q_{mH2O} = 100 \text{ g.h}^{-1}$ , $Q_{N2} = 5 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 96,36 %	110
Figure 4.12 - essai 6 (T = 500°C, t = 2h, $Q_{mH2O} = 0 \text{ g.h}^{-1}$ , $Q_{N2} = 10 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 97,29 %	111
Figure 4.13 - essai 7 (T = 600°C, t = 30 min, $Q_{H2O} = 100 \text{ g.h}^{-1}$ , $Q_{N2} = 10 \text{ L.min}^{-1}$ ) r=104,19%	111
Figure 4.14 - essai 8 (T = 600°C, t = 1h, $Q_{mH2O} = 0 \text{ g.h}^{-1}$ , $Q_{N2} = 20 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 96,52%	111
Figure 4.15 - essai 9 (T = 600°C, t = 2h, $Q_{mH2O} = 50 \text{ g.h}^{-1}$ , $Q_{N2} = 5 \text{ L.min}^{-1}$ ) r = 104,35%	111
Figure 4.16 - Graphique des effets des facteurs sur le taux de dégradation de la résine PA 6 – Plan	
d'expériences L4	116
Figure 4.17 - Graphique des effets des facteurs sur la conservation de la résistance à la traction - pla	an
d'expériences L4	116
Figure 4.18 -Fibres vierges T700SC	120
Figure 4.19 - essai 1 (T = $450^{\circ}$ C, t = 1h, $Q_{mH2O} = 40 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = $93,05\%$	120
Figure 4.20 - essai 2 (T = $450^{\circ}$ C, t = 2h, $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = $93,79 \%$	120
Figure 4.21 - essai 3 (T = 500°C, t = 1h, $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 95,10 %	120
Figure 4.22 - essai 4 (T = 500°C, t = 2h, $Q_{mH2O} = 40 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 98,78 %	120
Figure 4.23 - pyrolyse (T = $500^{\circ}$ C, t = 2h) r = 97,79 %	120
Figure 4.24 – fibres récupérées (1600x) m=50g, T = 500°C, t = 2h, $Q_{H20} = 40g/h$	121
Figure 4.25 - fibres récupérées (3200x) m=50g, T = 500°C, t = 2h, $Q_{H20} = 40g/h$	121
Figure 4.26 – fibres récupérées (1600x) m=70g, T = 500°C, t = 2h, $Q_{H20} = 40g/h$	123
Figure 4.27 - fibres récupérées (6400x) m=70g, T = 500°C, t = 2h, $Q_{H20} = 40g/h$	123
Figure 4.28 – fibres récupérées (1600x) m=70g, T = 500°C, t = 2h, $Q_{H2O}$ = 56g/h	123
Figure 4.29 - fibres récupérées (3200x) m=70g, T = $500^{\circ}$ C, t = 2h, Q <sub>H20</sub> = $56$ g/h	123
Figure 4.30 – fibres récupérées (3200x) essai 1 pyrolyse $T = 500^{\circ}C$ , $t = 2h$	124
Figure 4.31 - fibres récupérées (3200x) essai 2 pyrolyse T = $500^{\circ}$ C, t = 2h	124
Figure 4.32 – Enregistrement de la perte de masse à l'échelle pilote (500 °C, 2 h, 40 g/h)	125
Figure 4.33 – Composite avant traitement thermique (gauche) et fibres de carbone récupérées après	la
vapo-thermolyse (droite)	126
Figure 4.34 - essai 1 (T = 500°C, t = 1h, $Q_{H2O}$ = 60 g.h <sup>-1</sup> ) r = 29,8 %	128
Figure 4.35 - essai 2 (T = 500°C, t = 2h, $Q_{H2O}$ = 90 g.h <sup>-1</sup> ) r = 58,74 %	128

$F' = 4.2$ ( $F = (0.000 + 11 + 0) = 0.0 + 1^{-1}$ ) 77.21.0/	100
Figure 4.36 - essai 3 ( $I = 600^{\circ}$ C, $t = 1$ h, $Q_{H20} = 90$ g.h.) $r = 77.21\%$	128
Figure 4.37 - essai 4 ( $I = 600^{\circ}$ C, $t = 2h$ , $Q_{H2O} = 60$ g.h.) $r = 29,8$ %	128 Dlan
Figure 4.38 - Graphique des effets des facteurs sur le taux de degradation de la resine PPS –	Plan 120
d'experiences initial L4	129
Figure 4.39 - image MEB des fibres recuperees du composite PPS : gauche – les deux zones	(resine et
fibres); droite – agrandissement de la zone carrée (fibres propres)	131
Figure 4.40 - Graphique des effets des facteurs sur le taux de dégradation de la résine PPS –	Plan
d'expériences affiné L4	
Figure 4.41 - Graphique des effets des facteurs sur la conservation de la résistance à la traction	on PPS –
Plan d'expériences affiné L4	
Figure 4.42 - essai 1 - 55x (T = 550°C, t = 1h, $Q_{mH2O} = 45 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 41,27 %	
Figure 4.43 - essai 1 - 3200x (T = 550°C, t = 1h, $Q_{mH2O} = 45 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 41,27 %	
Figure 4.44 - essai 2 - 1600x (T = 550°C, t = 1h, $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 63,27 %	133
Figure 4.45 - essai 2 - 3200x (T = 550°C, t = 1h, $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 63,27 %	133
Figure 4.46 - essai 3 - 1600x (T = 575°C, t = 1h, $Q_{mH2O} = 60 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 50,49 %	
Figure 4.47 - essai 4 - 1600x (T = 575°C, t = 2h, $Q_{mH2O} = 45 \text{ g.h}^{-1}$ ) r = 67,69 %	
Figure 4.48 – Enregistrement de la perte de masse à l'échelle pilote des essais 1 et 2 du plan	
d'expériences affinée L4	135
Figure 4.49 - Condition 1 – 1600x	137
Figure 4.50 - Condition 1 – 3200x	137
Figure 4.51 - Condition 2 – 1600x	137
Figure 4.52 -Condition 2 – 3200x	137
Figure 4.53 - Condition 3 – 1600x	137
Figure 4.54 - Condition 3 – 3200x	137
Figure 4.55 – Pyrolyse 1600x	138
Figure 4.56 - Pyrolyse 3200x	138
Figure 4.57 - Fibres IMS60 propres issues du mélange des composites – 3200X	141
Figure 4.58 - Fibres IMS60 propres issues du mélange des composites - 6400X	141
Figure 4.59 - Fibres T700SC propres issues du mélange des composites – 3200X	141
Figure 4.60 - Fibres T700SC propres issues du mélange des composites – 6400X	141
Figure 4.61 - Fibres issues du mélange des composites – 1600X - zone A	142
Figure 4.62 - Fibres issues du mélange des composites – 6400X – zone A	142
Figure 4.63 - Fibres issues du mélange des composites – 1600X - zone B	142
Figure 4.64 - Fibres issues du mélange des composites – 12800X – zone B	142
Figure 4.65 – Fibres endommagées issues du mélange - 1600x	143
Figure 4.66 – Fibres endommagées issues du mélange - 3200x	
Figure 4.67 – Courbes contraintes – déformation des composites à fibres recyclés, fibres neu	ves et de
grade commercial	
Figure 5.1 - Microanalyse X des fibres vierges	
Figure 5.2 – Microanalyse X des fibres issues de la vapo-thermolyse du composite PA6	
Figure 5.3 - Microanalyse X des fibres issues de la vapo-thermolyse du composite PA 6	
Figure 5.4 - Composition des gaz durant la vapo-thermolyse du composite PA6	
Figure 5.5 – Mécanisme de formation de CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O	
Figure 5.6 - Composition des gaz durant la vapo-thermolyse du composite PPS	
Figure 5.7 – mécanisme de formation du dibenzothiophène	
Figure 5.8 – Principal mécanisme de dégradation du Polvamide 6	
Figure 5.9 – mécanisme de dégradation du PPS	
Figure 6.1 – Cadre méthodologique de l'ACV (Norme ISO 14040)	

Figure 6.2 – Representation des categories des impacts intépoint et endpoint (CAILLOL, 2011)	182
Figure 6.3 – Diagramme de flux pour le scénario sans recyclage	184
Figure 6.4 – Diagramme de flux pour le scénario avec recyclage	185
Figure 6.5 - Comparaison entre les deux scénarios	199
Figure 6.6 – Impacts liés à l'étape de fabrication du composite neuf	200
Figure 6.7 – Impact liés à la fabrication de la fibre de carbone neuve	200
Figure 6.8 – Impacts liés à l'étape de recyclage	201
Figure 6.9 – Impacts liés au découpage au jet d'eau	201
Figure 6.10 – Impacts liés à la vapo-thermolyse	202
Figure 6.11 – Comparaison des impacts entre la fabrication du composite (fibres neuves) et l'étape	de
recursion	
recyclage	203
Figure 6.12 – Bilan énergétique pour l'électricité pour les deux scénarios	203 204
Figure 6.12 – Bilan énergétique pour l'électricité pour les deux scénarios Figure 6.13 - Comparaison entre les deux scénarios sans matériaux de construction	203 204 204
Figure 6.12 – Bilan énergétique pour l'électricité pour les deux scénarios Figure 6.13 - Comparaison entre les deux scénarios sans matériaux de construction Figure 6.14 - Impacts de l'ensemble du cycle de vie du composite pour l'épuisement des ressources	203 204 204
<ul> <li>Figure 6.12 – Bilan énergétique pour l'électricité pour les deux scénarios</li> <li>Figure 6.13 - Comparaison entre les deux scénarios sans matériaux de construction</li> <li>Figure 6.14 - Impacts de l'ensemble du cycle de vie du composite pour l'épuisement des ressources abiotiques – scénario avec recyclage</li> </ul>	<ul> <li>203</li> <li>204</li> <li>204</li> <li>204</li> </ul>
<ul> <li>Figure 6.12 – Bilan énergétique pour l'électricité pour les deux scénarios</li> <li>Figure 6.13 - Comparaison entre les deux scénarios sans matériaux de construction</li> <li>Figure 6.14 - Impacts de l'ensemble du cycle de vie du composite pour l'épuisement des ressources abiotiques – scénario avec recyclage</li> <li>Figure 6.15 - Comparaison entre les deux scenarios avec la méthode ILCD 2011</li> </ul>	<ul> <li>203</li> <li>204</li> <li>204</li> <li>205</li> <li>206</li> </ul>
<ul> <li>Figure 6.12 – Bilan énergétique pour l'électricité pour les deux scénarios</li> <li>Figure 6.13 - Comparaison entre les deux scénarios sans matériaux de construction</li> <li>Figure 6.14 - Impacts de l'ensemble du cycle de vie du composite pour l'épuisement des ressources abiotiques – scénario avec recyclage</li> <li>Figure 6.15 - Comparaison entre les deux scenarios avec la méthode ILCD 2011</li> <li>Figure 6.16 - Comparaison entre les deux scenarios sans matériaux de construction avec la méthode</li> </ul>	203 204 204 205 206

## Liste des Tableaux

Tableau 1.1 - Principales Caractéristiques de fibres	21
Tableau 1.2 - Caractéristiques des matrices polymériques dans le procédé de pyrolyse (GOODS	SHIP,
2010)	36
Tableau 3.1 – Teneur en fibres des composites thermoplastiques	66
Tableau 3.2 – Cycle et procédure des analyses ATG	69
Tableau 3.3 – Fonctions cinétiques proposés par la méthode IKP	83
Tableau 3.4 – Energie d'activation et facteur pré-exponentiel	86
Tableau 3.5 – Les fonctions cinétiques les plus probables	87
Tableau 3.6 – Résultats trouvés à l'échelle laboratoire	91
Tableau 3.7 – Energie d'activation calculé par les méthodes Kissinger et IKP et les fonctions	
cinétiques plus probables	92
Tableau 4.1 - Niveaux des facteurs plan $L_9(3^4)$ composite PA 6	105
Tableau 4.2 – Table L9 pour le composite PA 6	108
Tableau 4.3 – Analyse de la variance (Table L9 – composite PA 6)	112
Tableau 4.4 - Niveaux des facteurs plan $L_4(2^3)$ composite PA 6	115
Tableau 4.5 - Table L4 pour le composite PA 6	116
Tableau 4.6 - Analyse de la variance (Table L4 – composite PA 6)	118
Tableau 4.7 – Essais condition m = 50g, T = 500°C, t = 2h, $Q_{H2O}$ = 40 g/h, ratio = 1,6	121
Tableau 4.8 - Essais condition m = 70 g, T = 500°C, t = 2h, $Q_{H2O} = 40$ g/h, ratio = 1,1	122
Tableau 4.9 - Essais condition m = 70g, T = 500°C, t = 2h, $Q_{H2O}$ = 56 g/h, ratio = 1,6	123
Tableau 4.10 - Essai Pyrolyse T = $500^{\circ}$ C, t = 2h	124
Tableau 4.11 - Résumé essais complémentaires	125
Tableau 4.12 - Table L4 – plan d'expériences initial pour le composite PPS	127
Tableau 4.13 – Analyse de la variance (plan initial L4 - composite PPS)	130
Tableau 4.14 – Table L4 – plan d'expériences affiné pour le composite PPS	130
Tableau 4.15 – Analyse de la variance (plan affiné L4 - composite PPS)	134
Tableau 4.16 - Essais supplémentaires composite PPS	136
Tableau 4.17 – Composition du mélange de composites	139
Tableau 4.18 – Conditions opératoires optimales du procédé de vapo-thermolyse	140
Tableau 4.19 – Résistance à la traction des fibres issues des mélanges de composites	143
Tableau 4.20 – Propriétés en traction des composites (BOULANGHIEN, 2014)	145
Tableau 4.21 – Résumé des conditions opératoires du procédé de vapo-thermolyse	146
Tableau 5.1 – Résultats des Analyses ICP – OES (en mg/L)	156
Tableau 5.2 – Analyse élémentaire des échantillons PA6 (% en masse)	158
Tableau 5.3 – Composition des gaz issus de la vapo-thermolyse du PA6 (azote exclu)	162
Tableau 5.4 - Composition des gaz issus de la vapo-thermolyse du PPS (l'azote exclu)	164
Tableau 5.5 – Composition du liquide récupéré de la vapo-thermolyse du composite PA6	166
Tableau 5.6 – Teneur en eau du liquide issu de la vapo-thermolyse du composite PA6	168
Tableau 5.7 – Principaux composés produits de la vapo-thermolyse du composite PA6	168
Tableau 5.8 - Composition du liquide récupéré de la vapo-thermolyse du composite PPS	169
Tableau 5.9 –Bilan d'eau utilisée dans le procédé	171
Tableau 5.10 – Bilan de matière global de la vapo-thermolyse du composite PA6	172
Tableau 6.1 - Inventaire de la fabrication des fibres de carbone	
Tableau 6.2 – Inventaire de la fabrication des composites	189
r	

Tableau 6.3 – Hypothèses de transport de la résine PA6	190
Tableau 6.4 – Inventaire de l'étape de découpage des composites	191
Tableau 6.5 – Inventaire de l'étape de vapo-thermolyse	
Tableau 6.6 – Inventaire fraction gazeuse non-condensable	194
Tableau 6.7 – Inventaire de la phase de fin de vie	194
Tableau 6.8 – Matrice de Weidema et Wesnæs	
Tableau 6.9 – Matrice de WEIDMA et WESNAES	209
## Résumé - Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapothermolyse, optimisation du procédé.

La demande mondiale en fibre de carbone est estimée à 89 000 tonnes en 2020. Une quantité croissante de déchets de composites renforcés à fibres de carbone (PRFC) est donc attendue. Le recyclage des fibres de carbone, produits de forte valeur ajoutée, contenues dans les composites, présente des avantages économiques et environnementaux qui sont aujourd'hui la force motrice pour le développement des filières de recyclage. L'objectif est de récupérer les fibres de carbone afin de pouvoir envisager un réemploi dans d'autres applications. Leurs propriétés mécaniques et structurales doivent être le plus proche possible de celles des fibres neuves. C'est dans ce but que le procédé de vapo-thermolyse a été développé au sein du laboratoire RAPSODEE. La vapo-thermolyse est le procédé qui combine la pyrolyse et la vapeur d'eau surchauffée à pression ambiante afin de décomposer la matrice organique du composite. Le travail a consisté à effectuer une étude de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote sur la valorisation des composites à fibres de carbone par le procédé de vapo-thermolyse. Notre étude se focalise sur les composites thermoplastiques provenant des chutes de fabrication. Deux types de composites, disponibles en industrie, avec les matrices polyamide 6 et polysulfure de phénylène ont été utilisées. Les analyses thermogravimétriques et l'étude cinétique ont permis une compréhension initiale du comportement thermique des composites et ont prouvé l'efficacité de la présence de la vapeur d'eau. A l'échelle pilote, des plans d'expériences ont été effectués pour déterminer les meilleures conditions opératoires du procédé de vapo-thermolyse, en regardant l'efficacité de la dégradation des résines polymériques et la qualité des fibres obtenues. Les fibres récupérées avec les conditions opératoires optimales sont propres, régulières et similaires aux fibres neuves. Elles conservent plus de 80 % de leur résistance à la traction initiale. Les liquides et gaz sortants du procédé ont été identifiés et quantifiés. A la fin, une analyse du cycle de vie (ACV) a permis de comparer les impacts environnementaux d'un scénario sans recyclage des composites à un autre avec recyclage par le procédé de vapo-thermolyse. Cette étude montre que la valorisation des composites par récupération des fibres de carbone, amène des avantages évidents d'un point de vue environnemental.

Mots clés : composite, matrice organique, fibre de carbone, valorisation déchet, vapo-thermolyse, pyrolyse

## Abstract - Carbon fiber reinforced composites: recovery of carbon fiber by steamthermolysis, optimization of the process.

The global demand for carbon fiber is forecast to rise to 89,000 tonnes by 2020, therefore an increasing amount of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) waste is expect to be generated. Recycling of carbon fibers, a high value added material, from the composite waste offers both environmental and economic incentives for the development of recycling routes. The aim is to recover the carbon fibers, as close as possible to their initial state, in order to envisage a reuse in other applications. For this purpose, steam-themolysis has been developed at RAPSODEE Laboratory. Steam-thermolysis is a process that combines pyrolysis and superheated steam at atmospheric pressure to decompose the organic matrix of the composite. The work consists of a study of recovering carbon fibers by steam-thermolysis of the composites at both the laboratory and pilot scale. In this work the samples under investigation includes thermoplastic composites from manufacturing cut-offs. Two commercially available composites of polyamide and polyphenylene sulfide resins was studied. Thermogravimetric analyses and kinetic studies were conducted to understand the thermal behavior of the samples and to prove the efficiency of the steam-thermolysis compared to conventional pyrolysis. At the pilot scale, an experimental design was carried out to determine the best possible operational conditions of the steamthermolysis process in terms of the removal efficiency of the polymer matrix and the quality of the recovered carbon fibers. The carbon fibers recovered from the optimized steam-thermolysis process presented a resin free and uniform surface. They retained over 80 % of their original tensile strength. The outgoing liquids and gases of the process were identified and quantified. Finally, a life cycle assessment (LCA) was performed to compare a scenario without recycling with one where the composites are recycled by steam-thermolysis. According to this study, the recycling of CFRP, with recovery of carbon fibers, provides clear environmental advantages.

Key words: composite, organic matrix, carbon fibers, waste valorization, steam-thermolysis, pyrolysis