



HAL
open science

Propriétés physico-chimiques de fibres de carbone issues du recyclage par vapo-thermolyse de composites à matrices PEEK et de mélange de composites

Pauline Fontaine, O. H. Margoto, Elsa Weiss-Hortala, Yannick Soudais, V.
Botaro, J. M. F. Paiva

► To cite this version:

Pauline Fontaine, O. H. Margoto, Elsa Weiss-Hortala, Yannick Soudais, V. Botaro, et al.. Propriétés physico-chimiques de fibres de carbone issues du recyclage par vapo-thermolyse de composites à matrices PEEK et de mélange de composites. JNC 21 : Journées Nationales sur les Composites 2019, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) - Bordeaux, Jul 2019, Bordeaux, Talence, France. 10 p. hal-02421104

HAL Id: hal-02421104

<https://hal.science/hal-02421104>

Submitted on 20 Dec 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.

Propriétés physico-chimiques des fibres de carbone issues du recyclage par vapo-thermolyse de composites à matrices PEEK et de mélange de composites.

Physico-chemical properties of carbon fibers recycled by steam-thermolysis of PEEK matrix composites and composite wastes mixture

P. FONTAINE^{1,2,3}, O. H. MARGOTO^{2,3}, E. WEISS-HORTALA², Y. SOUDAIS², V. BOTARO³, J.M.F. PAIVA³

1 : ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), 49000 Angers, FRANCE
e-mail : pauline.fontaine@mines-albi.fr

2 : Laboratoire RAPSODEE, IMT Mines Albi, 81000 Albi, FRANCE

3 : Federal University of São Carlos (UFSCar), Campus Sorocaba, BRÉSIL

Résumé

La demande de polymères renforcés de fibres de carbone (CFPR) a considérablement augmenté cette dernière décennie. Parallèlement à cette forte croissance, de plus en plus de déchets de composites sont générés chaque année. De nombreuses méthodes de recyclage des composites tendent à se développer afin de récupérer la fibre de carbone. Dans cette étude, les procédés de pyrolyse et de vapo-thermolyse ont été respectivement utilisés pour recycler des mélanges de composites et des composites à matrice thermorésistante PEEK. Le comportement thermique de ces matériaux a préliminairement été caractérisé par ATG/ATD. Les fibres de carbone recyclées (rCF) issues des mélanges et du PEEK ont été analysées par MEB et traction mono-filament. L'efficacité du recyclage a également été estimée grâce au taux de dégradation de la résine ainsi que le taux de conservation des propriétés mécaniques. Le premier test sur mélange nous a permis de conclure que la pyrolyse ne permet pas de dégrader complètement les matrices thermorésistantes. Le test sur PEEK a prouvé l'efficacité du procédé de vapo-thermolyse sur ce type de composites.

Abstract

Global demand for Carbon Fiber Reinforced Polymers (CFPR) has increased significantly in last decade. At the same time, more and more composite waste is generated each year. Many methods of recycling composites tend to develop in order to recover carbon fiber. In this study, the pyrolysis and steam-thermolysis processes were used to recycle mixture of composites and PEEK heat-resistant matrix composites respectively. The thermal behavior of these materials was preliminarily characterized by ATG / ATD. The recycled carbon fibers (rCF) from the mixture and PEEK were analyzed by SEM and single-filament test. Recycling efficiency was also estimated by the rate of resin degradation and the retention rate of mechanical properties. The conclusion of the first test on mixture is that pyrolysis does not allow to degrade the thermoresistant matrix. The test on PEEK, proved the effectiveness of the process of steam-thermolysis on this type of composites.

Mots Clés : Composites, Fibre de carbone, Vapo-thermolyse, Recyclage

Keywords : Composites, Carbon fiber, Steam-thermolysis, Recycling

1. Introduction

Les Polymères Renforcés de Fibres de Carbone (PRFC) sont des matériaux composites de haute technicité appliqués dans le domaine aéronautique, du sport et en croissance dans le secteur de l'automobile et l'éolien. Depuis quelques années, leur demande ne cesse de croître et devrait atteindre les 200 000 tonnes d'ici 2025 [1]. En conséquence de cela, le volume de déchets de composites augmente. En France le gisement est estimé à 7000/15 000 tonnes de rebuts de production et de 3000 à 7000 tonnes de produits en fin de vie chaque année, tous composites confondus [2]. A l'heure actuelle, ces déchets, très peu recyclés, sont principalement incinérés ou mis en décharge. Cependant, en Europe la réglementation est devenue plus stricte. Selon la norme UE 2000/53/CE, après janvier

2015 le taux de réutilisation et de valorisation est porté à un minimum de 95 % en poids moyen par véhicule et par an [3]. C'est dans l'optique de trouver une technique de recyclage viable que le centre RAPSODEE (IMT Mines-Albi) et l'industriel ARFC ont créé le laboratoire commun MARVAPOL pour le développement du procédé de vapo-thermolyse pour le traitement des composites et des pneus en fin de vie. Il s'agit d'un procédé thermo-chimique utilisant la vapeur d'eau surchauffée à pression atmosphérique pour décomposer la matrice polymérique et récupérer la fibre de carbone (ou le noir de carbone dans le cas des pneus). Les différentes études menées dans le cadre de MARVAPOL ont déjà apporté de nombreuses réponses sur les possibilités de recyclage et la réutilisation des fibres de carbone recyclées (rCF) [4-6]. Cependant, la difficulté du traitement de déchets de composites réside dans la variabilité de la ressource et en particulier les propriétés thermiques des résines utilisées. Dans la continuité de ces études, ce travail de recherche a pour but d'étendre le domaine d'applications de la vapo-thermolyse au traitement des mélanges de déchets composites et du thermoplastique thermorésistant PEEK.

2. Matériels et méthode

2.1. Composites

Les matériaux d'étude sont des composites à fibre de carbone d'origine très variable. Il s'agit de chutes de production pour les composites à matrice PA6 (C_{PA6}), de plaques achetées pour le composite à matrice Sikadur ($C_{Sikadur}$) et de plaques fabriquées à l'Institut Clément Ader (ICA), dans le cas d'études antérieures, pour les composites à matrice PA12, PPS, PEI et PEEK (C_{PA12} , C_{PPS} , C_{PEI} , C_{PEEK}). Les composites utilisés présentent différentes natures de polymère, types et taux de fibres, ainsi que différentes architectures du renfort. L'étude de la dégradation par pyrolyse et vapo-thermolyse se fera sur trois types de polymères : polymère thermoplastique, polymère thermoplastique thermorésistant et polymère thermodurcissable. Les caractéristiques des composites étudiés sont répertoriées dans le tableau 1. La matrice Sikadur est une colle structurale, composée d'un mélange de résine époxyde et de fillers spéciaux. Ces 6 composites ont été formulés à partir de deux types de fibres vierges (T700SC et T300 de chez Toray), qui seront également caractérisées pour comparer les propriétés des fibres après recyclage.

Composite	Nature du polymère	Type fibre carbone (Toray)	Architecture du renfort	Composition en masse	
				matrice	fibre
C_{PA6}	TP	T700SC	unidirectionnel	42,45%	57,55%
C_{PA12}	TP	T300	Tissus satin	36,81%	63,19%
C_{PPS}	TP TR	T300	Tissus satin	43,34%	56,66%
C_{PEI}	TP TR	T300	Tissus satin	41,96%	58,04%
C_{PEEK}	TP TR	T300	Tissus satin	42,42%	57,58%
$C_{Sikadur}$	TD	T700SC	unidirectionnel	20%	80%

Tab. 1. Composition des matériaux composites étudiés. (TP : thermoplastique, TP TR : thermoplastique thermorésistant, TD: thermodurcissable)

2.2. Pilote de vapo-thermolyse

Les expériences de recyclage sont effectuées dans un réacteur-Pilote de Recherches Instrumenté pour l'étude de la Thermolyse (PRITherm)) semi-continu de capacité 1L pouvant traiter de 50 à 100g de déchets composites. L'ensemble du montage pilote est présenté en figure 1, constitué d'un creuset en alumine placé dans un four cylindrique entouré de colonnes chauffantes [7]. Le four est connecté à

un générateur de vapeur et à une entrée d'azote. Cette configuration permet de travailler à la fois en vapo-thermolyse et en pyrolyse classique. La procédure expérimentale est la suivante : le réacteur est d'abord préchauffé à une température cible mesurée par un thermocouple situé au niveau du creuset. En condition de vapo-thermolyse, l'introduction de la vapeur d'eau se fait à la fin de la période de chauffe grâce à un générateur de vapeur. La vapeur surchauffée à 180°C, mélangée au flux d'azote, est introduite à travers les six orifices situés au fond du creuset. Une fois la température et l'atmosphère stabilisées, les échantillons sont introduits via une vanne à guillotine située en partie haute du pilote. Les morceaux de composites tombent dans le creuset de façon aléatoire. Le décompte du temps du palier isotherme commence à partir de ce moment. Lorsque le temps de palier isotherme défini est atteint, le chauffage et l'introduction de vapeur sont arrêtés et le système est refroidi sous azote à la température ambiante à une vitesse constante de 5 ° C / min. Les conditions opératoires telles que le débit de vapeur d'eau, la température et le temps de séjour, influencent directement l'efficacité de la dégradation de la matrice et sont susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques des fibres de carbone recyclées.

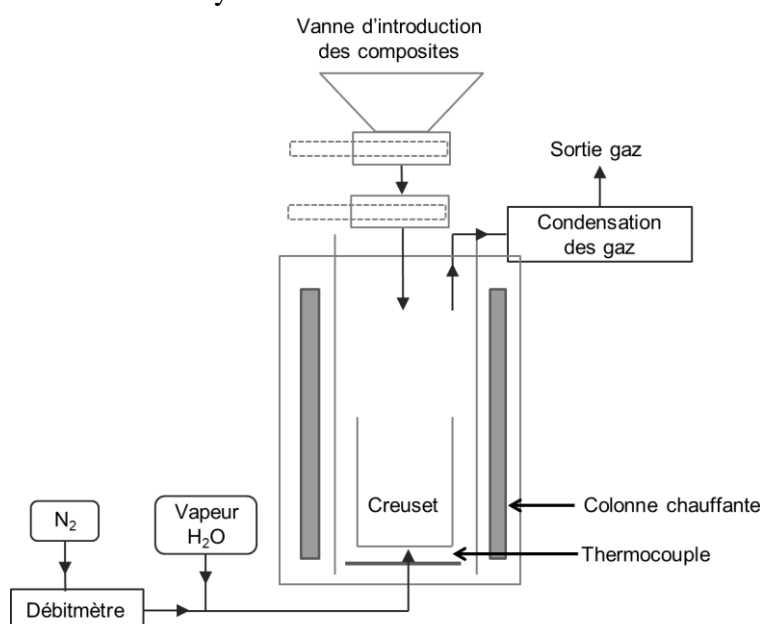


Fig. 1. Pilote de vapo-thermolyse (PRITherm) [7]

2.3. Conditions opératoires

Comme précédemment évoqué, ces travaux se divisent en deux parties ; la partie traitement d'un mélange et l'étude approfondie du comportement du thermoplastique thermorésistant PEEK. Le détail des conditions d'essais est présenté dans le tableau 2. Deux réponses seront utilisées pour évaluer la qualité de recyclage : le taux de dégradation des matrices polymériques et la résistance à traction des fibres récupérées après traitement thermo-chimique.

Partie mélange

Les tests de mélange sont initialement réalisés en pyrolyse (atmosphère inerte). Le **mélange** est traité à une température moyenne de palier de 580°C afin que la majorité des composites se trouve dans leur plage de dégradation. Lors de ce test, 20g de chaque composite sont introduits en même temps dans le pilote pour une durée de traitement d'une heure à un débit d'azote de 4L/min.

Partie C_{PEEK}

Des tests en vapo-thermolyse sont conduits sur les composites à matrice PEEK. Il est décidé de faire varier la température de palier et de fixer le temps de séjour, le débit d'azote et de vapeur d'eau. Pour

chaque test, 20 g de CPEEK sont introduits dans le pilote pour une durée d'1h avec un débit de vapeur d'eau de 100g/h et d'azote de 10 l/min.

Dénomination	Composites	Température moyenne palier (°C)	Temps (h)	Débit eau (g/h)	Débit azote (l/min)
Test mélange	C _{PA6} , C _{PA12} , C _{PPS} , C _{PEI} , C _{PEEK} , C _{Sikadur}	580	1	0	4
Test TP TR	C _{PEEK}	545	1	100	10
	C _{PEEK}	565	1	100	10
	C _{PEEK}	605	1	100	10

Tab. 2. Paramètres opératoires des essais de recyclage

2.4. Méthodes de caractérisation

ATG/ATD

Le comportement de dégradation des composites est d'abord étudié à l'échelle laboratoire. Pour cela, des analyses thermogravimétriques sont réalisées sur l'appareil Tg-ATD 92 de SETARAM. Les tests sont conduits à la fois en pyrolyse et en vapo-thermolysse grâce au générateur d'humidité WETSYS SETARAM. Des morceaux de composites de 15 à 45g sont placés dans un creuset en platine. L'échantillon est alors chauffé de 30 à 700 °C à une vitesse de 5 °C/min et sous atmosphère contrôlée. Les pyrolyses sont réalisées avec un débit d'azote sec de 3L/h. Les vapo-thermolyses sont effectuées avec un débit d'azote sec protégeant la µbalance de 1L/h et le débit d'azote à 50%HR à 40°C est de 3L/h.

Taux de dégradation de matrice

Le taux de dégradation de la résine est un des facteurs d'évaluation de la qualité de recyclage. En effet, la présence de matrice à la surface de la fibre peut empêcher la séparation des mono filaments de rCF et donc leur réutilisation [6]. Pour calculer ce paramètre, la masse du composite avant recyclage et des fibres en sortie du procédé de vapo-thermolysse sont pesées. Le taux de dégradation final de la matrice « r » est ensuite calculé par l'équation suivante :

$$r = \frac{\Delta m_{\text{solide}}}{m_{\text{composite}} \times w_{\text{matrice}}} \times 100$$

Avec: $\Delta m_{\text{solide}} = m_{\text{composite}} - m_{\text{solide}}$ la différence entre la masse initiale du composite et la masse finale du solide après traitement, et w_{matrice} la fraction massique de matrice du composite. Plus ce taux est proche de 100 % plus la dégradation est complète. Au-delà de 100%, la fibre de carbone est supposée dégradée.

Analyse morphologique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est employée pour évaluer la qualité du recyclage, en complément du taux de résine dégradée. Cette technique permet de vérifier l'état de surface des rCF en mettant en évidence de la matrice résiduelle et/ou une dégradation locale des fibres. Les analyses MEB ont également servi, par analyse d'image, à relever le diamètre moyen des rCF. Le diamètre des fibres est une donnée nécessaire pour le calcul des propriétés mécaniques.

Test de traction mono-filament

Afin de déterminer les propriétés mécaniques des fibres de carbone après recyclage, des essais de traction mono filament sont effectués selon la norme ISO 11566. La machine de traction utilisée (INSTRON 5942) est équipée d'un capteur de force de 5N. La longueur utile des éprouvettes est de 25mm. L'éprouvette est soumise à un effort de traction à une vitesse de 0,1 mm/min jusqu'à la rupture. La courbe force-déplacement permet ensuite de déduire la résistance en traction des fibres de carbone recyclées. Les écart-types attendus sont relativement importants en raison des caractéristiques géométriques très variables des fibres [4-6]. Les essais sont donc réalisés pour une population minimale de 20 éprouvettes. La conservation de la résistance en traction des fibres de carbone après recyclage est ensuite calculée par la formule suivante :

$$R = 100 - \left(\frac{R_{ref} - R_{test}}{R_{ref}} \times 100 \right)$$

Avec R_{ref} la résistance en traction référence (données fournisseur REF) et R_{test} la résistance en traction des fibres récupérées en fin du procédé.

3. Résultats et discussions

3.1. ATG/ATD

Le comportement thermogravimétrique et calorimétrique de tous les composites est étudié de manière préliminaire. Les courbes ATG des composites, représentant la perte de masse en fonction de la température en condition de vapo-thermolyse, sont présentées en figure 2. Les plages de dégradation des matrices sont plus amplement détaillées dans le tableau 3. Les premières matrices qui se dégradent sont les matrices thermodurcissables et thermoplastiques vers 250°C et 350°C respectivement. La dégradation des matrices thermoplastiques thermorésistantes apparaît à partir de 430°C. En reprenant les données du tableau 1 montrant la fraction massique de résine, il est observé que la dégradation de la matrice est quasi complète pour le C_{PA12}, C_{PA6} et C_{Sikadur}. En accord avec la littérature [8], la perte de masse des composites thermoplastiques thermorésistants est faible, et il en résulte à la fin de l'essai, un résidu carboné de type char. De plus l'analyse d'ATD couplée à l'ATG permet d'extraire la nature thermique des réactions. Il en résulte que les deux matrices thermoplastiques et le PPS (thermoplastique thermorésistant) se dégradent selon une réaction endothermique tandis que les 3 autres matrices démontrent une réaction exothermique. Comme le montre le tableau 3, les plages de dégradations ainsi que la nature des réactions mises en jeu sont très différentes. Pour le C_{PEEK}, C_{PPS} et C_{PEI} la plage de dégradation de la matrice est élevée et atteint le domaine de dégradation des fibres de carbone (à partir de 600°C [9]), ce qui est limitant pour la valorisation des fibres après recyclage.

L'analyse ATG/ATD du composite à matrice PEEK à la fois en pyrolyse et vapo-thermolyse est visible en figure 3. Pour les deux conditions, le début de dégradation de la matrice apparaît à 530°C, selon une réaction de nature exothermique. La perte de masse est légèrement supérieure en condition de vapo-thermolyse qu'en pyrolyse. Cependant ces pertes de masse ne dépassent pas 18% alors que la matrice représente plus de 42% en masse du composite. Les différences de résultats ne sont pas assez prononcées pour pouvoir favoriser l'une des deux méthodes de recyclage, ni même pour assurer une dégradation efficace de la résine.

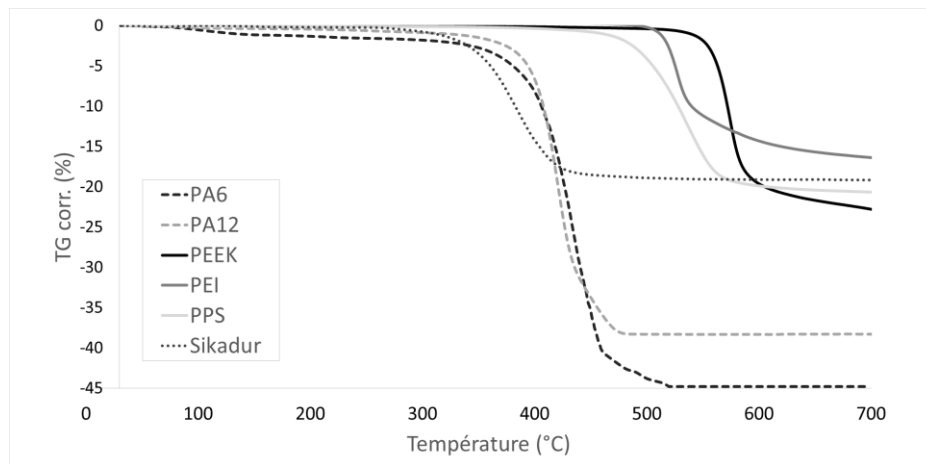


Fig. 2 ATG des différents composites en conditions de vapo-thermolyse

Matériaux	Plage de Dégradation (°C)	Pic (°C)	Nature thermique
PA6	350-500	450,00	Endothermique
PA12	360-460	419,93	Endothermique
PPS	430-700	596,46	Endothermique
PEI	500-600	530,70	Exothermique
PEEK	530-630	576,67	Exothermique
Sikadur 30	250-430	360,00	Exothermique

Tab. 3 Comparaison de l'intervalle de dégradation thermique des composites.

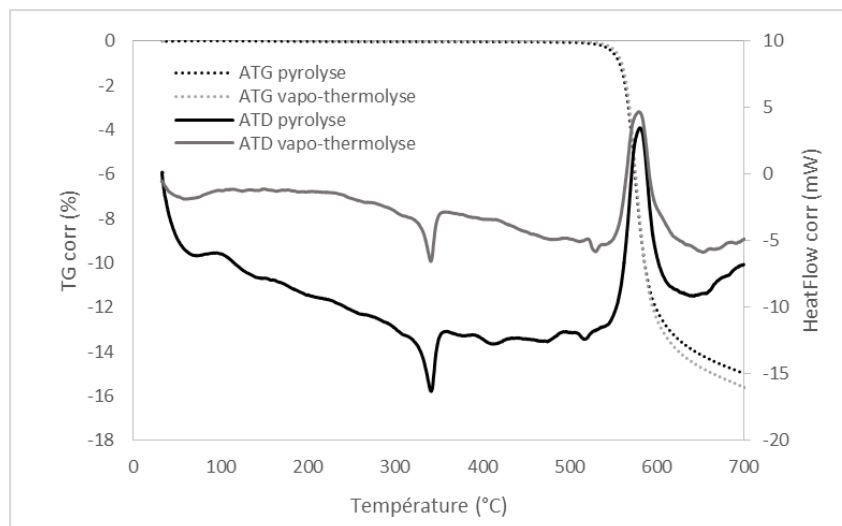


Fig. 3 courbes ATG/ATD des composites à matrice PEEK en condition de pyrolyse et vapo-thermolyse

3.2. Taux de dégradation matrice

Les résultats du taux de dégradation r de matrice pour chaque test sont présentés dans le tableau 4. Pour le test de **mélange I**, seules les matrices Sikadur 30, PA6 et PA12 sont suffisamment dégradées

pour extraire les fibres après le processus de pyrolyse. Les fibres du C_{PA12} sont attaquées lors du traitement puisque le taux r est supérieur à 100%. Les matrices PEI, PPS et PEEK sont peu affectées par le procédé de pyrolyse et il est impossible d'extraire les fibres. En reprenant les courbes ATG de la figure 2, à la température de 580°C le C_{Sikadur}, le C_{PA6} et le C_{PA12} présente un taux de dégradation de matrice r de 100%. A cette même température, le C_{PEI}, C_{PPS} et C_{PEEK} ont un taux r de respectivement 30%, 42% et 12%. Les résultats en pyrolyse sont donc en partie similaires à l'ATG avec une amélioration de la dégradation pour les thermoplastiques thermorésistants dû au temps de palier. Il est à noter également que les différentes natures des matrices, endothermique (PA6 PA12 PPS) et exothermique (Sikadur PEEK PEI), rendent le contrôle de la température de palier difficile.

Ce test démontre la complexité du traitement d'un mélange et la nécessité de chercher des compromis afin de dégrader la matrice sans endommager la fibre.

Concernant les tests de vapo-thermolyses sur le **TP TR C_{PEEK}**, le traitement est hétérogène et le composite comporte des parties plus ou moins dégradées. Cependant, dans les parties dégradées, la détérioration de la matrice est suffisante pour l'extraction des fibres dès 545°C. Dans ces conditions de test, au-delà de 565°C les fibres de carbone sont très endommagées localement. Il est essentiel de noter, qu'à une température similaire, le taux r du C_{PEEK} est de 42% en pyrolyse contre 127% en vapo-thermolysé. Cette différence, non visible, en ATG/ATD dynamique montre bien l'importance du temps de traitement du composite. Le milieu vapeur d'eau/azote a de toute évidence un impact sur les mécanismes de dégradation et les énergies d'activation. Ces résultats nous prouvent donc la capacité du procédé de vapo-thermolysé à dégrader les matrices thermoplastiques thermorésistantes grâce à l'action de la vapeur d'eau.

Dénomination	Température moyenne palier (°C)	composites	Dégradation de la matrice : r
Test mélange	580	C _{PA6} ,	81%
		C _{PA12}	114%
		C _{PPS}	50%
		C _{PEI}	51%
		C _{PEEK}	42%
		C _{Sikadur}	95%
Test TP TR	545	C _{PEEK}	84%
	565		127%
	605		130%

Tab. 4 Pourcentage de dégradation de la résine après recyclage pour les différents tests

3.3. Analyse morphologique

En complément des résultats du taux de matrice dégradée, les surfaces des fibres recyclées issues des différents tests sont observées au MEB et sont présentées dans les figures ci-dessous. Seules les fibres de carbone pouvant être extraites à la fin du recyclage sont analysées. La figure 4 correspond aux images MEB des fibres récupérées du test **mélange**. Les fibres C_{sikadur} (b) ne sont quasiment pas dégradées, et il reste par endroit des résidus de résine en surface. La surface des fibres issues du C_{PA12} et C_{PA6} (d et f) est très attaquée et semble contaminée par des restes de matrice ou de char. De plus, il reste de gros morceaux de matrice dans les fibres C_{PA6} laissant supposer que la réaction de dégradation n'est pas homogène, à cause de la répartition aléatoire des composites dans le creuset. Concernant les analyses du test **TP TR**, les images MEB sont acquises dans la partie la plus dégradée du composite. Comme il est possible de le voir en figure 6, plus la température augmente, plus la

fibre est endommagée. A partir de 565°C, des résidus viennent contaminer la surface de la fibre. Pour tous les tests, les résultats des images MEB sont en accord avec les taux de dégradation de résine.

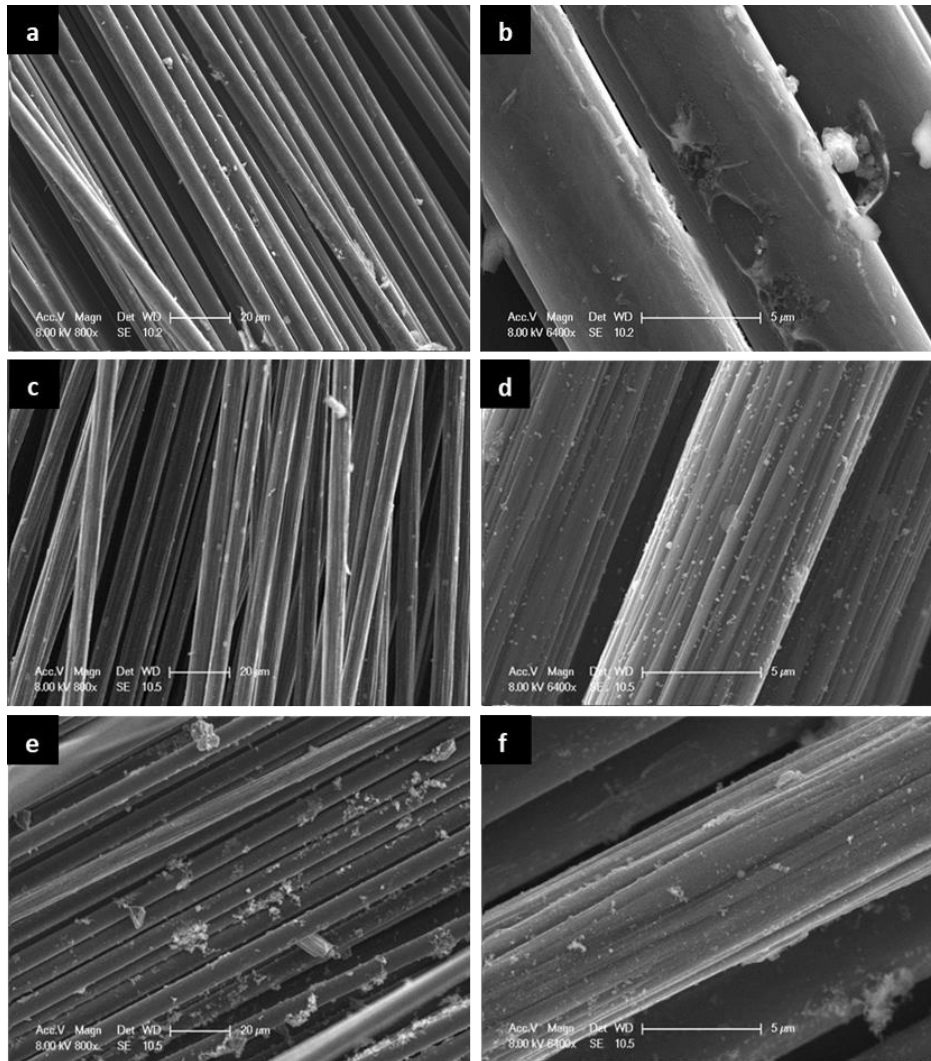


Fig. 4 Image MEB du test mélange x800 et x6400 des fibres issues du C_{Sikadur} (a) et (b), C_{PA12} (c) et (d) et du C_{PA6} (e) et (f)

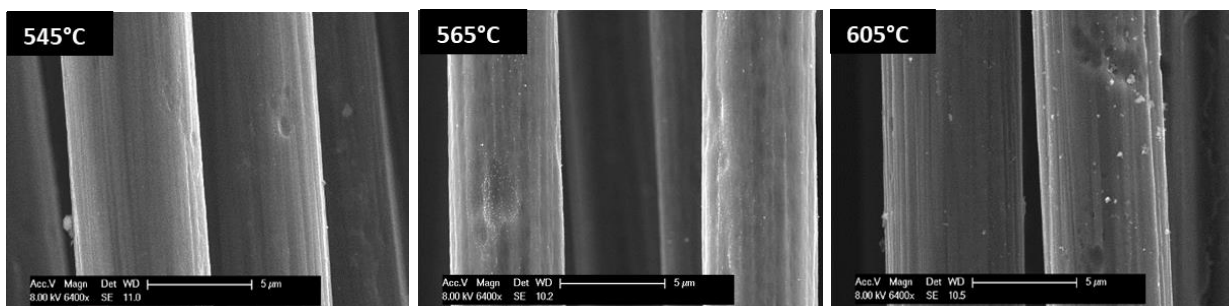


Fig. 5 Image MEB du test TP TR x6400 des fibres issues du C_{PEEK}

3.4. Tests de tractions

Pour évaluer la résistance en traction des fibres de carbone recyclées, 20 éprouvettes sont préparées pour chaque test où les fibres de carbone recyclées peuvent être extraites. Les essais sont réalisés selon la méthode décrite en section **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**2.4 et les résultats sont présentés dans le tableau 5. La conservation de la résistance en traction R est calculée. Les fibres vierges T700SC et FT300 de chez Toray ont respectivement une contrainte à la rupture de 4900 MPa et 3530 MPa.

Dénomination	Température moyenne palier (°C)	Composites	Type fibre	Contrainte à Rupture (MPa)	Ecart type	Conservation de la résistance R	Dégradation matrice
Test mélange	580	C _{PA6} ,	T700SC	4637	31%	94,6%	81%
		C _{PA12}	FT300	3318	20%	93,9%	114%
		C _{Sikadur}	T700SC	3838	25%	78,3%	95%
Test TP TR	545	C _{PEEK}	FT300	2753	21%	70,9%	84%
	565			2446	17%	58,5%	127%
	605			2016	19%	57,4%	130%

Tab. 5 Résistance en traction des fibres de carbone recyclées issues des différents tests

Concernant le **test de mélange**, la conservation de la résistance en traction des fibres issues du C_{PA6} et C_{PA12} est très élevée. Les fibres recyclées du C_{Sikadur} présentent de bonnes propriétés. Les résultats de conservation de la résistance en traction semblent cohérents vis à vis de la dégradation de la matrice (qui est calculée sur l'ensemble hétérogène des composites). Les essais de traction du **test TP TR** sont réalisés sur l'ensemble des fibres, il y a donc des fibres provenant de zone très dégradée et de zone comportant des résidus de matrice. Plus la température du procédé augmente, plus l'endommagement de la fibre est important. En accord avec les résultats du taux de dégradation de la matrice, au-delà de 565°C, l'atmosphère d'essai devient trop agressive pour les fibres.

4. Conclusion

Ces travaux ont servi à améliorer les connaissances sur le recyclage de mélanges de déchets composites et de composites à matrice PEEK, ainsi qu'à optimiser le procédé et la caractérisation des fibres de carbone récupérées.

La dégradation thermique des matériaux a initialement été caractérisée à l'échelle du laboratoire (ATG/ATD). Grâce à ces analyses, il a été possible de connaître la plage de dégradation de la matrice polymère de chacun des composites. Les matrices thermoplastiques thermorésistantes PEEK, PEI et PPS ne se sont pas dégradées complètement lors de l'essai. Une comparaison du comportement du composite PEEK en condition de vapo-thermolyse et de pyrolyse a été effectuée, mais les spectres n'ont pas présenté de différence notable. A l'échelle du pilote PRITherm, les essais de recyclage par pyrolyse de mélange et vapo-thermolyse du composite PEEK ont été réalisés. Le test de mélange a révélé des hétérogénéités de comportement des résines (forte dégradation du PA12, dégradation très faible du PEEK), rendant difficile le traitement de mélange de déchets dans ces conditions. Les analyses MEB et mécaniques des fibres recyclées sont en adéquation avec le taux de matrice dégradée. Les tests de vapo-thermolyse des composites PEEK ont permis une dégradation de la matrice supérieure à 84%. Les fibres recyclées ont été dégradées, elles présentent des défauts à leur

surface ainsi qu'une perte importante des propriétés mécaniques. Les conditions de vapo-thermolyses utilisées semblent donc trop agressives.

En conclusion ces études nous permettent d'affirmer que l'action thermique seule sur la dégradation du PEEK, PEI et PPS n'est pas suffisante. Il paraît essentiel d'utiliser l'action chimique de la vapeur d'eau lors de la vapo-thermolysse pour traiter efficacement ce type de composite. Par ailleurs, il apparaît nécessaire, lors d'un procédé industriel, de devoir traiter séparément les thermoplastiques thermorésistants des autres composites si l'on souhaite pouvoir récupérer les fibres de carbones avec de bonnes propriétés mécaniques pour leur valorisation. Des essais complémentaires en vue d'une optimisation des conditions de vapo-thermolysse dans le cas du PEEK s'avère nécessaire.

Remerciements

Soutien financier fourni par IMT Mines Albi et ADEME. Laboratoire RAPSODEE pour l'équipement et le support technique.

Références

- [1] Lux Research report « Carbon Fiber Composites Market Update »
- [2] Comité Recyclage Composites France CReCoF, "Guide du recyclage des composites," p. 13, 2017.
- [3] 2000/53/EC: Directive of the european parliament and of the council on end-of life vehicles.
- [4] A. O. Nunes, « Composites renforcés à fibres de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolysse, optimisation du procédé », PhD thesis IMT Mines Albi, 2015.
- [5] Y. S. Ye, « Valorisation de déchets composites à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolysse Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.
- [6] M. Boulangeim, « Formulations de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolysse », Ph.D. Thesis, IMT Mines Albi, 2014
- [7] Y.S.YE et al, «Parameter Optimization of the Steam Thermolysis: A Process to Recover Carbon Fibers from Polymer-Matrix Composites », *Waste Biomass Valor*, Vol. 4 , pp 73–86 (2013)
- [8] J. M. Kenny and L. Torre, « Degradation Kinetics of High-Performance Polymers and Their Composites », *High-Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials*, Chapter 9, pp 140–154 (1995)
- [9] G. Oliveux «Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties», *Progress in Materials Science*, Vol. 72, pp 61-99 (2015)