



Fonctionnalisation in-situ de fibres de carbone recyclées (rCFf)

1. Contexte :

Le traitement par vapothermolyse de matériaux composites à fibre de carbone permet de générer des fibres de carbone recyclées (rCF) destinées à être utilisées comme renfort dans des composites de seconde génération. Toutefois les fibres après recyclage ne disposent plus à leur surface d'un d'ensimage apte à favoriser d'une part la mise en œuvre textile et d'autre part une liaison fibre matrice élevée propice aux performances mécaniques. Selon leur utilisation dans des composites thermoplastique (PP, polyamide, PMMA) ou thermodurcissable (polyester, époxy) la nature des ensimages est en général différente. Sur les fibres neuves le traitement de surface et l'ensimage sont effectués en ligne en sortie d'élaboration. Introduire une étape spécifique de traitement de surface sur les fibres après recyclage est techniquement possible mais peu intéressante économiquement

Le procédé de vapothermolyse de par sa flexibilité opérationnelle permet d'envisager une modification aisée de l'environnement de traitement thermo-chimique de manière à pouvoir intégrer le traitement de surface en fin du cycle de recyclage.

2. Objectif du projet de recherche :

L'objectif du travail de recherche sera d'étudier et de proposer des voies permettant un traitement de surface (fonctionnalisation) in-situ en cours de recyclage et de valider l'effet bénéfique de ces traitements en terme de performances mécaniques des composites de seconde génération.

3. Description du projet de recherche

3.1 Etude Bibliographique

Après une revue des différents procédés de traitement thermo-chimiques utilisés lors du recyclage de composites à fibre de carbone, l'étude bibliographique abordera de manière approfondie les thèmes suivant :

- Identification des fonctions chimiques adaptées à la fonctionnalisation de surface des fibres de carbone selon la nature de la matrice (époxy, polyester, PMMA)
- Techniques expérimentales de caractérisation physico-chimiques de surface des fibres
- Techniques de caractérisation mécaniques des propriétés des fibres et des liaisons fibre-matrice
- Procédés d'élaboration de composites par procédés voir liquide.

3.2 Etude de fonctionnalisation in-situ en cours de vapothermolyse

Les composites renforcés à fibres de carbone qui seront traités par vapothermolyse en vue de l'obtention de rCFf et qui serviront de référence tout au long de cette étude, seront des composites industriels à base époxy usuellement utilisées dans l'industrie aéronautique.

Cette seconde tâche du projet de recherche sur la fonctionnalisation in-situ des fibres de carbone obtenues par vapothermolyse s'effectuera en 2 étapes.

- Etape laboratoire :

La première étape sera réalisée à l'échelle laboratoire. Il s'agira de déterminer les conditions de dégradation des matrices par analyses thermogravimétriques (pertes de masse, températures,...) qui permettront ainsi de prédéfinir les conditions de départ de fonctionnement à l'échelle pilote. En parallèle, seront effectuées les analyses physico-chimiques nécessaires à la caractérisation du composite « entrant » (teneur en fibres, matrice, analyse élémentaire et si possible état de surface des fibres vierges, etc.) qui serviront de référence aux analyses qui seront ultérieurement réalisées pour caractériser la qualité de la fonctionnalisation des rCFf obtenue in-situ.

- Etape Pilote (PRITherm) :

La seconde étape consistera, à l'échelle du pilote PRITherm du laboratoire commun MARVAPOL, en un plan d'expérience de type Tagushi, partant des conditions de l'étape 1, pour la détermination des paramètres d'optimisation de fonctionnement du réacteur en vue de l'obtention des meilleures conditions de fonctionnalisation in situ souhaitées.

Le type de fonctionnalisation recherchée dépendant directement du type de matrices envisagées lors de l'étape de reformulation des composites à partir des rCF, plusieurs voies sont à envisager. Il s'agira de définir le/les niveaux de températures nécessaires (un seul isotherme, une succession de paliers), la présence ou pas d'un gaz environnant réactif autre ou complémentaire à la vapeur d'eau initiale et les températures et durées respectives d'introduction.

La possibilité et/ou nécessité de catalyseurs sera également abordée.

3. 3 Caractérisation au niveau du mono filament recyclé fonctionnalisé

Après traitement, les fibres de carbone recyclées fonctionnalisées (rCFf) seront caractérisées de façon à permettre de statuer sur d'une part la non-dégradation des fibres après introduction du traitement de surface in-situ et d'autre part de l'effet de ce traitement.

Les caractérisations physico-chimiques devront permettre d'identifier de manière claire la modification de la nature chimique de surface et de la morphologie de surface par étude comparative entre une fibre vierge, et les fibres issues des traitement de vapo-thermolyse a objectif de fonctionnalisation (cCFf)

Les caractérisation suivantes seront réalisées sur fibres vierges et fibres récupérées (rCFf) :

- Évaluation de la qualité de la dégradation de la matrice lors du traitement thermique
- Etude des propriétés structurales (Raman, DRX), texturales, chimiques (XPS, groupes fonctionnalisés oxygénés, ...), physiques (BET, énergie de surface) et morphologiques des rCFf (AFM, MEB)

En parallèle, les caractérisations viseront également à l'évaluation de l'incidence du traitement in-situ sur les propriétés mécaniques (essais de traction sur mono filament et sur mèches) et sur l'amélioration de la liaison fibre matrice (essais de pull out et essais de fragmentation).

De manière systématique trois familles de résine adaptées à une procédé d'élaboration des composites par un procédé d'infusion de résine seront évaluées : époxy, polyesther, PMMA.

3. 4 : Transposition à l'échelle industrielle et caractérisation sur composites

La dernière partie du travail de thèse sera consacrée à la transposition industrielle des conditions opératoires jugées les plus performantes. Cette transposition sera faite sur le pilote industriel disponible chez le partenaire industriel de la thèse de façon à permettre de produire une quantité significative de fibres carbonées recyclées fonctionnalisées.

Après remise en forme textile, des composites de seconde génération seront élaborés par voie liquide afin de valider l'intérêt du traitement de surface sur les performances mécaniques des composites.

5. Références

- Thèse de Shen Yin Ye, *Valorisation de déchets à matrices polymériques renforcées de fibres de carbone par un procédé de vapo-thermolyse*, 2012, Université de Toulouse

- Thèse de Maxime Boulanghiem, *Formulation de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse*, 2014, Université de Toulouse
- Thèse d'Andréa Oliveira Nunes, *Composites renforcés à fibre de carbone : récupération des fibres par vapo-thermolyse, optimisation du procédé*, 2015, Université de Toulouse

[1] Sheng Yin Ye, Arezki Bounaceur, Yannick Soudais, Radu Barna, *Parameter optimization of the steam thermolysis: a process to recover carbon fibers from polymers-matrix composites*, Waste and Biomass Valorization (2013, 4, 73-86)

[2] M. Boulanghien, M. R'Mili, G. Bernhart, F. Berthet, and Y. Soudais, *Mechanical Characterization of Carbon Fibres Recycled by Steam Thermolysis: A Statistical Approach*, Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2018, Article ID 8630232, 10 pages, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/8630232>.

[3] Boulanghien, M., R'Mili, M., Bernhart, G., Berthet, F., Soudais, Y. and Recyclage, S.I.M.A.V., 2013. *Fibre characterisation of steam thermal process recycled carbon fibre/epoxy composites*. In 19th Int Conf Compos Mater (pp. 87-94).

[4] Sabrina Jlassi, Florentin Berthet, Gérard Bernhart, Maxime Boulanghien, Sylvain Corveleyn. *Caractérisation de la résistance en cisaillement interfaciale des composites thermoplastiques PA66/fibres de carbone recyclées*. In Journées Nationales sur les Composites 2017.

Profil : Etudiant(e) (master recherche où ingénieur avec stage recherche) ayant un goût prononcé pour l'expérimentation. Profil génie des procédés, chimie des polymères, génie des matériaux. Aptitude à la synthèse et à la communication en relation avec les réunions d'avancement de projet. Maîtrise de l'anglais.

Conditions :

La thèse se déroulera sous la forme d'une convention CIFRE, avec la société AlphaRecyclageComposites Il(elle) fera sa thèse dans le cadre du laboratoire commun MARVAPOL (AlphaRecyclageComposites, ARMINES, RAPSODEE - UMR CNRS 5302, ICA (Institut Clément Ader) - UMR CNRS 5312). L'étudiant(e) sera localisé à l'école des Mines d'Albi

L'étudiant(e) sera inscrit à l'école doctorale MEGeP de Toulouse. Démarrage de la thèse dès acceptation du dossier CIFRE (4eme trimestre 2018)

Personnes à contacter :

Gérard Bernhart	gerard.bernhart@mines-albi.fr
Yannick Soudais	yannick.soudais@mines-albi.fr
Florentin Berthet	florentin.berthet@mines-albi.fr
Elsa Weiss	elsa.weiss@mines-albi.fr

