POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Optimisation et valorisation du noir de carbone de la pyrolyse des pneus usés dans un composite polymère pour une application en climat tropical
Auteur: Author:	Catherine Billotte
Date:	2022
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Billotte, C. (2022). Optimisation et valorisation du noir de carbone de la pyrolyse des pneus usés dans un composite polymère pour une application en climat tropical [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/10704/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/10704/
Directeurs de recherche: Advisors:	Edu Ruiz, Laurence Romana, & Annie Flory
Programme: Program:	Génie mécanique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

ET

Université des Antilles

Optimisation et valorisation du noir de carbone de la pyrolyse des pneus usés dans un composite polymère pour une application en climat tropical

CATHERINE BILLOTTE

Département de génie mécanique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie mécanique

Décembre 2022

© Catherine Billotte, 2022.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

ET

Université des Antilles

Cette thèse intitulée :

Optimisation et valorisation du noir de carbone de la pyrolyse des pneus usés dans un composite polymère pour une application en climat tropical

présentée par **Catherine BILLOTTE**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Sylvain TURENNE, président
Eduardo RUIZ, membre et directeur de recherche
Laurence ROMANA, membre et codirectrice de recherche
Anny FLORY, membre et codirectrice de recherche
Christine CECUTTI, membre
Marc DUBOIS, membre externe

DÉDICACE

À mon père

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée en cotutelle avec le Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces (GSTI) de l'Université des Antilles et le département de génie mécanique de Polytechnique Montréal.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Eduardo Ruiz, de Polytechnique Montréal, avec qui j'ai bâti ma carrière en recherche depuis plus de 15 ans, collaborant sur de nombreux projets innovants dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial. À cette étape de ma carrière, il m'a montré l'évidence de réaliser une thèse. Sa vision globale et ses intuitions ont grandement contribué à la réalisation de ce projet.

Je remercie également ma directrice de thèse, Laurence Romana, de l'Université des Antilles, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet sous sa supervision ainsi que ma co-directrice de thèse, Anny Flory. Elles m'ont toutes deux chaleureusement accueilli au sein du groupe GTSI et m'ont apporté leur expérience et leurs compétences, ce qui a grandement contribué à la réalisation de ce travail. J'apprécie tout particulièrement la confiance qu'elles m'ont témoigné et la grande liberté qu'elles m'ont accordé tout au long du projet.

Mes remerciements vont de même au professeur Serge Kaliaguine de l'Université Laval, partenaire académique du projet, ainsi qu'au partenaire industriel, le Dr. Christian Roy, CEO de Pyrovac Inc. Leur expérience tant au niveau de la chimie et de la pyrolyse a largement contribué au bon déroulement de ce projet.

Je remercie le Dr. Cristian Demaria, le Dr. Philippe Bilas et le Dr. Vincent Pagé, qui m'ont épaulé sur le plan technique ainsi que le Dr. Roland Fotsing qui m'a aidé au niveau de la gestion des nombreux stagiaires de Polytechnique Montréal. Je remercie également Matthieu Gauthier, Christian-Charles Martel et Mathieu Adoue pour leur support technique au niveau de la fabrication composite ainsi que de la caractérisation mécanique.

Je tiens à remercier Philippe Plamondon et Jean Philippe Masse du laboratoire CM2 de Polytechnique Montréal et Yves Bercion du C3MAG de l'Université des Antilles pour leur aide au niveau de la caractérisation en microscopie électronique.

Je remercie tous les stagiaires de Polytechnique Montréal qui ont contribué à la réalisation de ce projet de recherche : Pierre Dal, Hamza Ugan, Marie Lacaze, Achille Vigneault, Haïtam

Bennaghmouch, Thomas Peladan, Héloïse Sauquet et Ellen Laure Baur. Leur aide a été précieuse, notamment durant l'année 2020, marquée par la pandémie du Covid.

Enfin je remercie l'équipe dynamique du GTSI pour leur support et son directeur, le professeur Philippe Thomas.

Cette thèse n'aurait pas pu être réalisée évidemment sans le soutien de ma famille.

RÉSUMÉ

La quantité de pneumatiques usés dans le monde est une situation très préoccupante avec chaque année plus d'un milliard de pneus mis au rebus. Si une partie de ces pneus est recyclée ou valorisée dans les pays industrialisés, des millions sont également stockés en décharge, ce qui crée des catastrophes environnementales. Cette étude s'inscrit dans l'enjeu mondial du recyclage des pneumatiques et le besoin de produire de nouveaux matériaux écoresponsables. Elle consiste à valoriser le noir de carbone récupéré des pneus usés; un pneumatique en contenant 25-30 % massique. Ce noir de carbone est récupéré par la pyrolyse des pneumatiques, un processus de décomposition autothermique, sans effluents et générant une empreinte carbone négligeable. Le noir de carbone valorisé par pyrolyse peut alors servir de charge dans les polymères pour des applications extérieures; le noir de carbone étant un matériau couramment utilisé dans la protection UV des polymères.

Ce projet de thèse a pour objectif d'optimiser le noir de carbone de pyrolyse et de réaliser un composite polymère de qualité commerciale pour une application en climat tropical. L'objectif environnemental est que le noir de carbone d'origine fossile soit remplacé par du noir de pyrolyse recyclé d'un déchet, favorisant ainsi une circularité économique. Dans cette étude, le noir de carbone a été recyclé des pneus avec le procédé de pyrolyse sous vide du partenaire industriel Pyrovac Inc. Ce noir de carbone présente une qualité de particules récupérées avec des propriétés similaires à celles du noir commercial en termes de porosité et d'activité de surface. La matrice polymère utilisée dans cette étude est un polyéthylène haute densité (HDPE), un thermoplastique très utilisé dans l'industrie et recyclable. Le noir de carbone de pyrolyse a été amélioré par des processus physiques et chimiques : les agglomérats ont été réduits par broyage et une fonctionnalisation de surface par voie gazeuse a permis de favoriser les interactions particules-polymère. Des études de vieillissement accéléré avec exposition UV ont été réalisées. La fabrication additive a également été explorée comme une voie alternative à l'extrusion thermoplastique.

ABSTRACT

The quantity of end-of-life tires generated worldwide every year is dramatic. More than a billion tires are thrown away every year and even if recycling and recovery are performed in developed nations, millions are still dumped in landfills leading to environmental disasters. This study is part of the global issue of tire recycling and the need to produce new eco-responsible materials. The carbon black contained in tires (25-30 % weight) is recovered by waste tire pyrolysis. This process is thermo-sufficient, eco-friendly, has no effluent and a low carbon footprint. The pyrolytic carbon black can be used as a filler in polymers for outdoor applications; carbon black is known to be a strong UV protector.

This PhD thesis aims to optimize the pyrolytic carbon black to produce a commercial grade plastic composite for outdoor application in tropical climate. The environmental objective is to replace the carbon black of fossil origin by pyrolytic carbon black ultimately. This would promote a product recovered from a waste favoring the circular economy. In this study, the vacuum pyrolysis process from Pyrovac Inc. was used, their recovered carbon black exhibiting particle quality close to commercial black. The polymer matrix is a high density polyethylene (HDPE), a thermoplastic commonly used in industry. The choice of a thermoplastic matrix makes it possible to remain at the level of a recyclable material. Physical and chemical processes were used to improve the pyrolytic carbon black quality. Agglomerates were reduced by grinding and particle-polymer interactions were promoted by mild-air surface functionalization. UV accelerating aging studies were carrying out. Additive manufacturing has also been explored as an alternative route to thermoplastic extrusion.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ VI

ABSTRACT VII

TABLE DES MATIÈRES VIII

LISTE DES TABLEAUX XI

LISTE DES FIGURES XIII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XIX

LISTE DES ANNEXES XXII

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Contexte et cadre de l'étude 1

1.1.1 Choix du processus de valorisation par pyrolyse 2

1.1.2 Choix des matériaux et enjeux sociaux-économiques 4

1.2 Objectifs de l'étude 5

1.3 Structure du document 7

CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART 8

2.1 La complexité de la gestion des pneumatiques en fin de vie 8

2.2 Le noir de carbone commercial 10

2.2.1 La microstructure et la chimie de surface du noir de carbone 11

2.2.2 Classification ASTM des noirs de carbone d'élastomère 15

2.2.3 Le noir de carbone dans les pneumatiques 15

2.3 Le noir de carbone récupéré de la pyrolyse des pneumatiques 17

2.3.1 Le procédé de pyrolyse sous vide de Pyrovac 18

2.3.2 Le noir de carbone de pyrolyse sous vide 20

2.4 Les nanocomposites noir de carbone-polyéthylène 24

2.4.1 Nouvelle voie de fonctionnalisation du noir de pyrolyse par oxydation douce en procédé 24

2.4.2 Propriétés mécaniques de composites polyéthylène-noir de pyrolyse de Pyrovac 26

2.5 Le vieillissement chimique des polyoléfines 28

2.5.1 Les mécanismes du vieillissement oxydatif du polyéthylène 30

2.5.2 Les méthodes de détection et de caractérisation du vieillissement 34

2.5.3 L'impact du noir de carbone sur le vieillissement du polyéthylène.....36

CHAPITRE 3 MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE 38

3.1 Matériaux 38

3.2 Méthodologie de recherche 43

3.3 Méthodes de fabrication et d'analyse.....44

3.3.1 Équipements de fabrication.....47

3.3.2 Méthode de vieillissement (OBJ 3, 4).....51

3.3.3 Appareils et méthodes de caractérisation 53

CHAPITRE 4 ÉLABORATION ET PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES..... 69

4.1 Caractérisation du HDPE 69

4.1.1 Mesure de la cristallinité initiale du HDPE.....69

4.1.2 Mesure de la température de dégradation du HDPE 71

4.2 Caractérisation des particules de noir de carbone de pyrolyse.....72

4.3 Désagglomération des particules de noir de carbone de pyrolyse 74

4.4 Fabrication des composites par extrusion 80

4.5 Fabrication des éprouvettes par thermocompression 84

4.6 Caractérisation des éprouvettes fabriquées par thermocompression.....87

4.6.1 Mesure de la cristallinité initiale 87

4.6.2 Caractérisation mécanique en traction 89

CHAPITRE 5 ÉTUDES DE DURABILITÉ 93

5.1 Évolution topographique des surfaces lors du vieillissement par photo-oxydation 93

5.2 Étude du vieillissement photo-oxydatif par spectroscopie IR 102

5.2.1 Vieillissement photo-oxydatif en surface 103

5.2.2 Distribution en profondeur du phénomène d'oxydation. 110

5.3 Évolution de la cristallinité durant le vieillissement photo-oxydatif 114

5.4 Évolution des propriétés mécaniques multi-échelles 116

5.4.1 Évolution des propriétés mécaniques à macro-échelle 116

5.4.2 Évolution des propriétés mécaniques à nano-échelle 118

5.5 Relations entre les différentes caractérisations des matériaux vieillis 123

5.5.1 Comparaison des propriétés mécaniques à macro et nano-échelle 123

5.5.2 Relation entre le degré d'oxydation et les propriétés nano-mécaniques 126

5.5.3 Relation entre degré d'oxydation et le taux de fissuration 128

5.5.4 Relation entre le taux de fissuration et les propriétés nano-mécaniques 129

CHAPITRE 6 FABRICATION ADDITIVE 131

6.1 Fabrication de pièces composites par déposition de filament 131

6.2 Caractérisation des propriétés mécaniques 134

6.3 Fabrication d'une pièce 3D complexe 137

CHAPITRE 7 CONCLUSION 138

RÉFÉRENCES 143

ANNEXES 156

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Propriétés du noir de pyrolyse sous vide de Pyrovac [18, 30]. Comparaison avec la pyrolyse en four rotatif [19], la vapo-thermolyse [87] et des noirs commerciaux. 20

Tableau 2.2 Propriétés mécaniques de composites HDPE-noir de carbone avec et sans traitement au silane A-174 (résultats issus de [98]). 27

Tableau 2.3 Conditions climatiques du climat tropical de Guadeloupe et comparaison avec les climats du sud de la France et de la Floride (USA). Données provenant de SEVAR.....28

Tableau 3.1 Matériaux utilisés, provenance et nomenclature 38

Tableau 3.2 Caractéristiques de la matrice polymère HDPE. 40

Tableau 3.3 Caractéristiques du noir de carbone de pyrolyse non fonctionnalisé rCB_NF de Pyrovac Inc. (données issues de [18]). 41

Tableau 3.4 Caractéristiques du noir de carbone CBc_EP100 utilisé comme comparatif. 42

Tableau 3.5 Caractéristiques des noirs de carbone élastomère commerciaux CBc_N330 et CBc_N660. 42

Tableau 3.6 Liste des caractéristations réalisées en lien avec les fabrications composites et nomenclature des matériaux composites. 46

Tableau 3.7 Bandes spectrales du HDPE et de ses produits d'oxydation en infrarouge (données issues de plusieurs sources [95, 111, 113, 154-156]). 56

Tableau 4.1 Détails des principaux broyages du noir de pyrolyse 75

Tableau 4.2 Paramètres d'extrusion optimisés pour la fabrication des granulés composites et du filament pour la fabrication additive 84

Tableau 5.1 Récapitulatif de la fissuration des plaques HDPE et composites 102

Tableau 5.2 Valeurs des paramètres A et B de l'équation 5.3 112

Tableau 6.1 Paramètres d'impression et choix résultant de l'optimisation pour le filament HDPE 133

Tableau 6.2 Paramètres optimisés pour l'impression de pièces composites à partir des filaments. 133

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Structure du graphite et feuillet de graphène. Schéma et données travaillés de [57]. Reproduction avec autorisation. 12

Figure 2.2 Diagrammes de diffraction rayons X: a) noir de carbone Spheron 6 non traité, b) noir de carbone Spheron 6 traité 2 h à 2000°C, c) graphite [58]. Reproduction avec autorisation. 12

Figure 2.3 Noir de carbone : a) Schéma d'une particule [57], b) image HR-MET d'une particule *Furnace black* [62], c) image MET d'un agrégat [61]. Reproduction avec autorisation. 13

Figure 2.4 Surface du noir de carbone : a) Image STM du noir N330 (6.2 x 6.2 nm^2) et b) et c) schémas du modèle de surface avec légère superposition des couches graphitiques [63, 70]. Reproduction avec autorisation. 14

Figure 2.5 Structure réseau du caoutchouc lié dans le vulcanisat [82]. Reproduction avec autorisation. 17

Figure 2.6 Schéma du procédé de pyrolyse sous vide de Pyrovac Inc. 19

Figure 2.7 a) Énergie de liaison mesurée par ESCA du noir commercial N539 et du noir de pyrolyse (CBp). b) Quantité de dépôts carbonés (aire pic C_1) en fonction de la température et de la pression de la pyrolyse. C) Dimension fractale mesurée par FHH en fonction du nombre de dépôts carbonés mesurés par ESCA [29]. Reproduction avec autorisation. 23

Figure 2.8 Mécanismes du vieillissement oxydatif et photo-oxydatif dans les polyoléfines. Réactions chimiques issues de plusieurs sources [94, 95, 110, 115, 124, 125]. 31

Figure 2.9 Photolyse des hydroperoxydes. 32

Figure 2.10 Schéma du cycle de photo-oxydation [124]. Reproduction avec autorisation. 32

Figure 2.11 Photolyse des cétones : mécanismes de Norrish type I et Norrish type II. Réactions chimiques issues de plusieurs sources [95, 113, 114, 124]. 33

Figure 3.1 Schéma global de la méthodologie de recherche utilisée. 43

Figure 3.2 Schéma global illustrant les différences fabrications composites et leur chronologie. 45

Figure 3.3 Broyage : a) broyeur planétaire à billes, b) schéma de la chambre de mélange, c) principe du broyage en cataracte. 47

Figure 3.4 Mélangeur interne Plasti-Corder de C.W. Brabender : a) vue globale de l'appareil, b) intérieur de la chambre de mélange avec vis co-rotatives. 48

Figure 3.5 Illustration du procédé d'extrusion : extrudeuse, bac de refroidissement à l'eau et granulateur (ou enrouleuse). Configuration des 8 zones des vis de l'extrudeuse TSE 18 mm Leistritz issue de Mazerolles et al. [150]. Reproduction avec autorisation. 49

Figure 3.6 Thermoformage des éprouvettes avec la presse Carver : a) vue globale de la presse Carver et de l'enceinte, b) moule plaque et principe de thermocompression, c) cadre avec granulés et plaques thermocompressées. 50

Figure 3.7 Imprimante 3D, illustration du processus FDM et orientation des dépôts de filaments. 51

Figure 3.8 Roue ARTACC H400 de SEVAR et schéma d'utilisation. 52

Figure 3.9 Interface d'analyse d'image pour le calcul du pourcentage des défauts. 54

Figure 3.10 Fonctionnement de la M-DSC: température et flux de chaleur modulés. 58

Figure 3.11 Mesure M-DSC du HDPE : a) représentation du flux de chaleur total, réversible et non réversible durant la fusion (même échelle), b) mesures effectuées sur le pic de fusion : enthalpie de fusion H_m et températures T_{onset} et de fusion T_m. 59

Figure 3.12 Perte de masse en TGA et calcul de la température tangente $T_{onset\ TGA}$ et de la température de dégradation T_{degrad},. 60

Figure 3.13 Dimensions des éprouvettes ASTM D638 Type IV et ISO 527-2 1BA [159, 160]. .. 62

Figure 3.14 Courbe contrainte-déformation d'un test de traction sur un polymère. 63

Figure 3.15 Orientations du dépôt du filament lors de la fabrication additive. 64

Figure 3.16 Test DMA en flexion 3 points et paramètres de la norme ASTM D790 [161]. 64

Figure 3.17 Test DMA en traction en mode dynamique et paramètres calculés. 65

Figure 3.18 Principe de mesure de la charge élasto-plastique et décharge élastique lors d'un essai en nanoindentation. Charge/décharges locales selon la méthode CSM. Illustration de la pénétration d'une pointe Berkovich dans un polymère. 67

Figure 4.1 Évolution du flux de chaleur en M-DSC et mesures des enthalpies et des températures de fusion pour HDPEref. 70

Figure 4.2 Mesure de la perte de masse de HDPEref par TGA et températures de dégradation : température tangente $T_{onset\ TGA}$ et température de dégradation T_{degrad} 71

Figure 4.3 Morphologie des particules de noir de carbone en HR-MET : commercial et rCB_NF. 72

Figure 4.4 Analyse SAED des noirs commerciaux N330 et EP-100 et du rCB_NF. 73

Figure 4.5 Morphologie du noir de pyrolyse rCB_NF : a) et b) HR-MET des différentes particules, c) HR-MET d'un graphite monocristal, d) analyse SAED du graphite monocristal. 73

Figure 4.6 Analyses en granulométrie laser des particules broyées : a) % volumique des particules des broyages BR-3 à BR-7, b) % volumique et % volumique cumulatif des particules brutes et BR-7, c) taille médiane des particules brutes et broyées BR-7. 77

Figure 4.7 Images MEB des particules rCB_NF brutes avant broyage et après de broyage BR-7 : a-b) échelle de 100 μm et grossissement 250x, c-d) échelle de 10 μm et grossissement 2500x. 78

Figure 4.8 Images HR-MET des particules rCB_NF brutes : a) avant broyage, b) après le broyage BR-7 (9 g, 140 billes, 90 min). Échelle de 10 nm et grossissement de 300k. 79

Figure 4.9 Spectre MEBE EDS-X des particules rCB_NF broyées BR-7. 79

Figure 4.10 Fabrication des composites et des éprouvettes tests. 80

Figure 4.11 Défauts d'extrusion présents en sortie de filière. 83

Figure 4.12 Granulés et filaments résultant de fabrication par extrusion : HDPE et R3 84

Figure 4.13 Schéma expérimental d'optimisation du thermoformage. 86

Figure 4.14 Résultat de l'optimisation de la thermocompression avec le HDPE : a) avant optimisation, b) après optimisation. 87

Figure 4.15 Mesure de la cristallinité : a) méthode DSC, b) méthode IR (logiciel OriginPRO)...88

Figure 4.16 Cristallinité initiale du HDPE et des composites fabriqués par extrusion. Mesures réalisées par M-DSC et FTIR-ATR. 89

Figure 4.17 Courbes contrainte-déformation du HDPE et des différents composites fabriqués par extrusion-thermocompression. 90

Figure 4.18 Résultats des tests en traction du HDPE et des composites fabriqués extrusion-thermocompression : a) module d'Young sécant $E_{0.2\%}$, b) contrainte maximale σ_y, c) contrainte à la rupture σ_b, d) déformation à la rupture ε_b.....92

Figure 5.1 État de surface initial des échantillons avant le vieillissement : a) HDPE, b) composite C6 (noir commercial 6%), c) composite R6 (noir de pyrolyse 6%), d) R3 (noir de pyrolyse 3%), e) F3 (noir de pyrolyse fonctionnalisé 3%). 94

Figure 5.2 Évolution des craquelures lors du vieillissement de la face exposée (Fe) du HDPE. Image originale et image analysée. Pourcentage de fissures calculé pour l'image.....96

Figure 5.3 Évolution des craquelures lors du vieillissement de la face non exposée (Fne) du HDPE. Image originale et image analysée. Pourcentage de fissures calculé pour l'image.....97

Figure 5.4 Évolution des craquelures lors du vieillissement de la face exposée (Fe) du composite R6. Image originale et image analysée. Pourcentage de fissures calculé pour l'image.....98

Figure 5.5 Évolution des craquelures lors du vieillissement de la face exposée (Fe) du composite R3. Image originale et image analysée. Pourcentage de fissures calculé pour l'image.....99

Figure 5.6 Évolution des craquelures lors du vieillissement de la face exposée (Fe) du composite F3. Image originale et image analysée. Pourcentage de fissures calculé pour l'image 100

Figure 5.7 Évolution du pourcentage surfacique moyen de fissures avec le nombre de jours durant le vieillissement accéléré par photo-oxydation pour HDPE, R6, R3 et F3. 101

Figure 5.8 Spectrogramme IR en mode transmission du HDPE : a) échantillon non vieilli et vieilli 85 jours, b) agrandissement de la région carbonyle du HPDE vieilli 85 jours et déconvolution des bandes spectrales.....104

Figure 5.9 Spectrogramme IR en transmission de l'évolution de l'oxydation dans la région carbonyle du HDPE.....104

Figure 5.10 Évolution de l'indice d'oxydation du HDPE avec le nombre de jours de vieillissement pour les analyses réalisées en mode IR-transmission.....105

Figure 5.11 Spectrogramme IR-ATR du HDPE : a) échantillon non vieilli et vieilli 85 jours, b) agrandissement de la région carbonyle du HPDE vieilli 85 jours et déconvolution des bandes spectrales. 107

Figure 5.12 Évolution de l'indice carbonyle avec le nombre de jours de vieillissement pour les analyses réalisées en mode IR-ATR : a) HDPE, b) composite R6, c) composite C6, d) composite R3, e) composite F3. Mesures pour la face exposée (Fe) et non exposée (Fne).108

Figure 5.13 Profil de l'indice carbonyl d'oxydation dans l'épaisseur des plaques pour le HDPE et les matériaux composites vieillis 114 jours, entre les faces exposée (Fe) et non exposée (Fne). 111

Figure 5.14 Paramètres de l'équation 5.3 : a) indice d'oxydation A depuis la surface, b) pronfondeur B de pénétration de l'oxydation. 113

Figure 5.15 Shéma représentatif de l'oxydation et de la diffusion des photons et de l'oxygène pour HDPE et pour les composites contenant du rCB (R6, R3 et F3). 114

Figure 5.16 Évolution de la cristallinité du HDPE et des composites avec le nombre de jours de vieillissement. Mesure IR-ATR: a) surface exposée aux UV, b) surface non exposée aux UV. 115

Figure 5.17 Évolution du module élastique mesuré en DMA pour le HDPE et les composites non vieillis et à 114 jours de vieillissement photo-oxydatif.....117

Figure 5.18 Mesures du module élastique en nanoindentation en fonction de la profondeur de pénétration pour 25 indents. Exemple pour le composite F3 vieilli 114 jours en photo-oxydation. 118

Figure 5.19 Évolution du module élastique moyen en nanoindentation avec la profondeur de pénétration pour le composite F3 vieilli 114 jours en photo-oxydation. 119

Figure 5.20 Évolution cinétique des propriétés mécaniques à nanoéchelles de HDPE et R6. Valeurs moyennées : a) module élastique *E'nano*, b) dureté *H* et c) angle de perte δ. 121

Figure 5.21 Propriétés mécaniques à nanoéchelles de HDPE et des composites à jour 0 et jour 114. Valeurs moyennées : a) module élastique *E'nano*, b) dureté *H* et c) angle de perte δ.....122

Figure 5.22 Comparaison de modules en traction à macro et nano-échelle : module en traction et modules élastiques en DMA traction et en nanoindentation provenant de différentes caractérisations du polymère HDPE et des composites non vieillis. 124

Figure 5.23 Module élastique à macro et nano-échelle des matériaux non vieillis et vieillis : d0 et d114 pour HDPE, C6, R6, R3 et F3, b) d0, d58 et d114 pour HDPE et R6. Mesures à nano-échelle de la surface non exposée (Fne) et exposée (Fe) aux UV. 125

Figure 5.24 Évolution des propriétés mécaniques à nano-échelle avec l'indice carbonyle de HDPE et des composites : a) module élastique *E'nano*, b) dureté *H* et c) angle de déphasage δ. ..127

Figure 5.25 Évolution du pourcentage surfacique des fissures avec l'indice carbonyle pour HDPE et les composites R6, R3 et F3. 128

Figure 5.26 Évolution du module élastique *E'nano* avec le pourcentage surfacique de fissures pour HDPE et les composites R6, R3 et F3.....129

Figure 6.1 Exemples de défauts d'impression : image et visualisation en microscopie optique. 132

Figure 6.2 Impression d'une éprouvette ISO 527-2 1BA avec Brim sur les premières couches. 132

Figure 6.3 Classification des résultats des impressions basée sur l'apparence des éprouvettes. .133

Figure 6.4 Module d'Young en flexion mesuré en DMA pour les éprouvettes imprimées 3D selon les deux orientation -45°/45° et 0°/90° et comparaison avec les éprouvettes fabriquées par thermocompression. 134

Figure 6.5 Courbes contrainte-déformation en traction de différents composites fabriqués par FDM : a) orientation 0°/90°, b) orientation -45°/45°. 135

Figure 6.6 Résultats des tests en traction des composites fabriqués par FDM et comparaison avec la thermocompression : a) module d'Young sécant $E_{0.2\%}$, b) contrainte maximale σ_y, c) contrainte à la rupture σ_b, d) déformation à la rupture ε_b.....136

Figure 6.7 Résultat d'impression FDM de pièces composites complexes. 137

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
ACARP	Association Canadienne des Agences de Recyclage des Pneus
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Attenuated Total Reflectance (réflexion totale atténuée)
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BP	Basse pression
BR	Butadiene rubber (caoutchouc butadiène)
CA	Canadien
CB	Carbon black (noir de carbone)
CBc	Noir de carbone commercial
CBp	Noir de carbone de pyrolyse
CI	Indice carbonyle
CL	Chemiluminescence
CO2	Dioxyde de carbone
CSM	Continuous Stiffness Measurement (mesures en continue de la raideur)
CTC	Complexes de Transfert de Charge
DBP	Phtalate de dibutyle
DMA	Dynamical Mechanical Analyzer (analyseur mécanique dynamique)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (calorimétrie à balayge différentiel)
EDS-X	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (spectroscopie rayon X à dispersion de l’énergie)

EN	Norme européenne
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ESR	Electron Spin Resonance (résonnance de spin électronique
FDM	Fused deposition modeling
Fe	Face exposée
FEG	Field Emission Gun (canon à effet de champ)
FHH	Frenkel-Halsey-Hill
Fne	Face non exposée
FTIR	Fourier Transformer Infra Red (infrarouge par transformée de Fourier)
GPC	Gel Permeation Chromatography (chromatographie par permeation de gel)
HALS	Hindered Amine Light Stabilizers
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HDPE	High Density Polyethylene (polyéthylène haute densité)
HP	Haute pression
INSEE	Institut national de la statistique et des études économiques
IR	Infrarouge
ISO	International Standard Organization (organisation internationale de normalisation)
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene (polyethylene à base densité linéaire)
LVE	Linear Visco Elasticity (viscoélasticité linéaire)
M-DSC	Modulated Differential Scanning Calorimetry (calorimétrie à balayage différentiel modulée)
MEB	Microscopie électronique balayage
MEBE	Microscopie électronique à balayage environnementale
MET	Microscopie électromique à transmission
MFI	Melt Flow Index (indice de fluidité)

NF	Non fonctionnalisé
NR	Natural rubber (caoutchouc naturel)
n.r.	Non renseigné
O_2	Oxygène
OBJ	Objectif
OIT	Oxydative Induction Time (temps d'induction oxidative)
PE	Polyéthylène
rCB	Recycled (ou recovered) carbon black (noir de carbone recyclé)
SAED	Selected Area Electron Diffraction (diffraction électronique sélective de surface)
SAOS	Small Amplitude Oscillatory Shear
SAUB	Specific Area Under Band (aire spécifique sous la bande)
SBR	Styrene-butadiene rubber (caoutchouc styrène-butadiène)
SEC	Size-Exclusion Chromatography (chromatographique d'exclusion stérique)
STM	Microscopie à effet tunnel
TGA	Thermogravimetry Analyzer (analyseur thermogravimétrique)
TSE	Twin-Screw Extruder (extrudeuse bi-vis)
USD	Dollars US
UV	Ultra-violet
UVA	Ultra-violet de type A
UVB	Ultra-violet de type B
VA	Viscoanalyser (viscoanalyseur)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (spectroscopie de photoélectrons X)
ZnO	Oxyde de zinc
ZnS	Sulfure de zinc

LISTE DES ANNEXES

Annexe A : Complément des mesures en rhéologie 156

Annexe B : Complément des mesures EN DMA (viscoanalyseur VA4000).....159

Annexe C : Complément des mesures en nanoindentation 161

Annexe D : Élaboration des premiers mélanges composites 162

Annexe E : Caractérisation en rhéologie.....167

Annexe F : Impact thermique des procédés de mélange 169

Annexe G : Vérification des mesures en flexion avec la DMA Q800 avec un standard de polycarbonate 172

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte et cadre de l'étude

La quantité de pneumatiques usés dans le monde est préoccupante. Chaque année, il y a 1.4 milliards de pneus produits (21.4 millions de tonnes) et 1 milliard de pneus sont mis au rebut. Ceci équivaut à un pneu usagé par personne par an dans les pays développés. Dans certaines parties du monde, le recyclage et/ou la valorisation ne sont pas encore disponibles, et des centaines de millions de pneus sont stockés et empilés dans des décharges, totalisant près de 4 milliards en 2013 [1, 2]. Bien que la mise en décharge soit interdite dans plusieurs pays dont ceux de l'Union Européenne [3] et au Canada [4-6], ce n'est pas encore le cas partout, comme aux États-Unis [7]. Le stockage des pneus usés peut conduire à des catastrophes comme l'incendie chez Royal-Mat à Beauceville (Québec, Canada) le 23 décembre 2018 [8] ou encore celui de la décharge de Marie Galante (Guadeloupe, France) le 18 janvier 2019 [9]; et ce bien que des voies de valorisation existent. En France en 2020[1], 508 245 tonnes de pneus usagés ont été traités (7259 en Martinique et Guadeloupe), pour un taux de traitement de 90.2 %. Le recyclage en granulats représentait 18 % (pelouse synthétique principalement) et la valorisation énergétique en tant que combustible dans les cimenteries 45% [10]. Au Canada le taux de récupération par ces voies est près de 100%. En 2020, sur les 432 522 tonnes traitées, la poudrette et les granulats représentaient 56.3 % (tapis, revêtements, terrains sportifs), les produits moulés 14% et la valorisation en combustible alternatif 8% [11]. Aux États-Unis, sur les 4.5 millions de tonnes de pneus usés collectés en 2019, 24 % ont été recyclés en granulats et 37 % ont été valorisés comme combustible alternatif et 1.5 % ont été envoyés en décharge, une diminution de 5 % par rapport à 2017 [12].

Bien que plusieurs voies de valorisation existent, leur principal bénéfice consiste soit de récupérer le caoutchouc des pneus usés pour réaliser un sous-produit, soit de le brûler pour sa valeur combustible. Dans ces deux cas, la matière recyclée a une très faible valeur ajoutée. En revanche, les matériaux neufs sont très onéreux, énergivores et polluants. Aujourd'hui, il y a donc un défi de

---

[1] L'année 2020 a été frappée par la crise sanitaire, ce qui explique le taux de traitement inférieur par rapport aux années précédentes. A titre indicatif, pour 2019 : 529 630 tonnes de pneus usés traitées (taux de 96.7 %).

société pour trouver une meilleure alternative à cette matière indispensable. Ce projet s'inscrit ainsi dans l'enjeu mondial du recyclage des pneumatiques dans la thématique de l'économie circulaire, et consiste à valoriser le noir de carbone recyclé par pyrolyse sous vide des pneus usés avec un procédé écoresponsable et transformer cette matière en un nouveau matériau performant de grande valeur ajoutée.

En Europe et en Amérique du Nord, plus de 70 % du noir de carbone commercial produit est destiné au marché du pneumatique [13]. Or un pneumatique contient 25 à 30 % de noir de carbone, ce qui représente à l'échelle du Canada et de la France entre 120 000 et 135 000 tonnes/an et à l'échelle de la Guadeloupe et de la Martinique 2000 tonnes/an qui peuvent ainsi être récupérées par pyrolyse.

1.1.1 Choix du processus de valorisation par pyrolyse

Le noir de carbone est un matériau que l'on retrouve dans de nombreux objets de la vie courante. Son usage est très vaste allant du pigment pour les encres, aux lubrifiants, jusqu'aux composites. Dans les plastiques, il est beaucoup utilisé pour sa capacité d'absorption aux rayons UV augmentant ainsi la durabilité du matériau. Il permet également d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et électriques des polymères et peut être utilisé pour des applications en milieu chimique agressif. Le noir de carbone commercial est fabriqué par craquage d'hydrocarbures pétroliers et bien que les procédés soient aujourd'hui plus hermétiques, ils n'en demeurent pas moins très énergivores et polluants. Comme le carbone est d'origine fossile, sa récupération par pyrolyse des pneumatiques usés et sa réutilisation sous la forme d'un composite polymère contribuerait à répondre aux défis scientifiques et économiques liés aux enjeux de l'économie circulaire.

La pyrolyse offre ainsi une voie alternative de recyclage des pneumatiques, et a l'énorme avantage d'avoir une empreinte carbone négative, réduisant les émissions de CO_2. En effet, lors de la pyrolyse sous vide développée par le partenaire industriel, Pyrovac Inc. (Québec, Canada), les pneus usés sont décomposés en trois produits : le noir de carbone, les huiles hydrocarbures et les gaz non condensables. Il n'y a aucun effluent et les produits de pyrolyse ont tous une importante valeur ajoutée. Le noir de carbone récupéré contenu dans les pneus (25-30 % massique) peut être réutilisé dans les matrices polymériques, les huiles (45 % massique) peuvent servir de combustible pour les moteurs (pouvoir calorifique équivalent au diésel) et le gaz (12 % massique) contribuer au chauffage d'unités industrielles. Cette alternative au recyclage des pneus usés est plus attirante au

niveau commercial car elle permet de revaloriser la matière sur trois axes avec de grands avantages écologiques. Aujourd'hui, la récupération matière des pneus usés se fait principalement par l'entremise du recyclage (fabrication de tapis synthétiques, poudrette pour le gazon synthétique des terrains de sport, remblais ou produits en caoutchouc recyclés). Un dilemme de société se présente lors de la l'analyse du cycle de vie complet de ces sous-produits dérivés, dont la plupart finissent leur vie utile brûlés ou enterrés, contaminant ainsi l'atmosphère ou les sols. Ce cercle vicieux nécessite d'un changement de paradigme dans la façon dont la société gère les matériaux usés et recyclés.

Plusieurs entreprises, notamment en Europe, ont commencé à s'intéresser de très près à l'industrialisation de la pyrolyse, comme la société néerlandaise Black Bear Carbon. Cette entreprise est novatrice en termes de développement et fait partie des sociétés pionnières de technologie du World Economic Forum 2019 [14]. Cet engouement pour la pyrolyse s'est perpétré en Belgique notamment, avec les sociétés Bolder Industries et Laupat Industries, qui se sont lancées récemment dans des projets d'implantation d'usines de recyclage des pneus [15]. Ces entreprises prévoient une augmentation de la demande en noir de carbone recyclé, ce qui est probablement une conséquence au lancement du consortium Black Cycle en 2020 piloté par le groupe Michelin [16, 17]. Ce projet initié par l'Union Européenne à hauteur de 16 millions d'euros a pour objectif de réaliser une boucle fermée de fabrication des pneumatiques, allant de leur production initiale à leur récupération et valorisation en fin de vie. Le but est de valoriser le noir de carbone et les huiles de pyrolyse dans la fabrication de nouveaux pneumatiques. En plus de Michelin, le fabricant de pneus Continental est impliqué ainsi que le géant allemand Orion et la société Pyrolyx pour la fabrication de noir recyclé. L'objectif à l'horizon 2030 est l'utilisation de 40% de matériaux durables (recyclés et biosourcés) dans la fabrication des pneus et 100% d'ici 2050. La réduction de l'empreinte carbone passerait de 1.4 kg CO_2/ kg noir de carbone à 0.5 kg CO_2/ kg noir de carbone [17].

Toutefois, la qualité des produits de pyrolyse et surtout celle du résidu solide qui compose le noir de carbone de pyrolyse est un défi d'envergure. Le remplacement du noir de carbone d'origine fossile dans les polymères ne pourra pas se faire au détriment de sa qualité et la recherche doit donc prioriser la meilleure qualité possible en termes de noir de carbone récupéré. Le procédé développé par Pyrovac Inc. présente le net avantage de récupérer des particules de noir de carbone de pyrolyse avec une activité chimique de surface très similaire aux noirs de carbone commerciaux entrant dans la composition des pneumatiques [18, 19]. Ces propriétés de surfaces sont cruciales pour faciliter

l'incorporation de ces particules dans les polymères et avoir une bonne adhésion à l'interface polymère-particule afin d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques des composites et assurer leur durabilité.

1.1.2 Choix des matériaux et enjeux sociaux-économiques

Ce projet de thèse s'est déroulé en Guadeloupe. Dans ce département outre-mer français, les secteurs industriels qui prédominent sont l'industrie agricole et alimentaire et les biens intermédiaires (métallurgie, matériaux de construction, etc.) (données INSEE [20, 21]). Le choix du matériau composite a donc été fait en fonction de cette réalité économique et s'est porté sur une application pour les domaines agricole, bâtiments et travaux publics.

La matrice choisie est un thermoplastique, ce qui permet de rester dans l'objectif du recyclage, et le choix s'est porté sur une polyoléfine, parmi les plastiques d'usage les plus courants dans ces industries. Les polyoléfines présentent l'avantage de ne pas absorber l'eau, ont une bonne résistance chimique, sont faciles à mettre en œuvre, offrent un prix abordable et sont facilement recyclables.

Les granulés vierges de polyéthylène haute densité (HDPE) coûtent entre 0.50 et 2.30 USD/ kg [22]. Le HDPE existe également sous forme de granulés avec du noir de carbone commercial incorporé, destiné pour des applications en tuyauterie [23] ou dans le câblage. Sa valeur marchande se situe entre 3 et 9 USD/ kg [22]. Le choix s'est donc porté sur la fabrication d'un nanocomposite à matrice HDPE et noir de carbone recyclé par pyrolyse, ce qui présente un important potentiel commercial.

Le prix du marché du noir de carbone commercial de grade élastomère varie entre 0.95 à 1.35 USD/ kg dépendamment de sa qualité [13, 22, 24]. Pour du noir de carbone récupéré de pyrolyse, sa valeur de base est autour de 0.50 à 0.64 USD/kg[2] [25, 26]. Une diminution du prix du noir de carbone de 30-40 % représente ainsi un avantage concurrentiel très important pour un producteur de matières plastiques.

---

[2] Tous les prix sont en USD – taux : 1.31 dollars CA (CAD) pour 1 dollars US (USD) ou 1 euro - 13 septembre 2022

La valeur commerciale du noir de carbone récupéré, et donc son aptitude à pouvoir remplacer en partie ou en totalité le noir de carbone commercial, aura un impact sur la rentabilité du procédé de pyrolyse [27]. Étant donné que le noir de pyrolyse est un produit récupéré des pneumatiques usagés, sa qualité peut être très variable; puisque ces derniers contiennent un mélange de différents grades de noir de carbone. Cette grande variabilité de grades peut rendre difficile sa certification pour certains usages comme la réutilisation dans le renforcement des caoutchoucs dans les pneumatiques [28]. Sa morphologie (rugosité) de même que sa chimie de surface (groupes fonctionnels) sont donc d'une importance cruciale, tout particulièrement pour un renforcement dans les plastiques et élastomères [29, 30].

Ce projet de recherche devrait avoir des retombées importantes autant sur le plan environnemental que sur le plan social-économique. Il devrait conduire à la création d'emplois à travers l'élaboration d'une filière de valorisation des pneumatiques plus écoresponsable favorisant le cycle de vie complet des particules carbonées étudiées.

1.2 Objectifs de l'étude

L'objectif général de ce projet de thèse est d'optimiser le noir de carbone obtenu par le procédé de recyclage de pyrolyse sous vide des pneus usés et de réaliser un composite de qualité commerciale pour une application en climat tropical (température moyenne annuelle au-dessus de 26°C, humidité élevée). Pour des fins comparatives, l'application visée est la tuyauterie pour l'irrigation des cultures.

L'originalité du projet vient du fait que les noirs de carbone recyclés de qualité ne sont pas très présents sur le marché des composites thermoplastiques et que la voie thermique de pyrolyse, bien qu'existante depuis des décennies, n'a pas jusqu'à ce jour été très privilégiée dans le recyclage des pneumatiques, particulièrement en ce qui concerne la récupération du noir de carbone. L'industrie du recyclage a souvent opté pour des voies plus simples à court et moyen termes comme le recyclage par broyage ou l'utilisation des pneus usés en incinération pour leur pouvoir calorifique. La qualité de noirs de carbone obtenus par le procédé de pyrolyse sous vide et la possibilité de contrôler leurs propriétés de surface permettent d'envisager une voie commerciale future pour la fabrication de composites recyclables pour diverses applications industrielles viables.

Plusieurs étapes scientifiques sont nécessaires pour aboutir à ces résultats escomptés et elles sont divisées selon quatre sous-objectifs qui seront étudiés dans le cadre de la thèse. Les objectifs spécifiques du projet sont :

1. L'amélioration de la dispersion du noir de carbone de pyrolyse dans le polymère par une réduction des agglomérats par voie mécanique et par une amélioration de la chimie de surface (fonctionnalisation). Le but est d'obtenir une dispersion homogène des particules dans le polymère et une bonne adhésion à l'interface entre les particules de noir de carbone recyclé et le polymère.
2. La fabrication de pièces composites thermoplastiques à matrice HDPE par procédés d'extrusion et d'impression 3D. Le but étant de démontrer la faisabilité de réalisation de pièces de bonne qualité avec les composites formulés en utilisant deux procédés courants.
3. L'étude du vieillissement des composites développés. Ces composites sont soumis à un vieillissement en chambre environnementale avec des conditions représentatives des conditions réelles mais accélérées (exposition UV, température et humidité). Le but étant d'évaluer les matériaux développés en termes de durabilité et valider la performance des noirs de carbone recyclés.
4. L'étude des interactions multi-échelles dans le processus de vieillissement des composites fabriqués et des relations entre les phénomènes à nano-échelle (interface/ structure, nano-mécanique) et les propriétés à macro-échelle (performances mécaniques). Le but est de comprendre le rôle du noir de carbone recyclé dans le mécanisme de vieillissement des composites et évaluer sa performance.

Le projet de thèse comporte également certaines limites :

- Les équipements utilisés pour la fabrication doivent être transposables sur le plan industriel. Par exemple, les processus permettant d'améliorer la qualité de noir de pyrolyse tiennent compte de la réalité industrielle et doivent pouvoir aisément être implantés dans un procédé.
- Le noir de pyrolyse sera fourni par Pyrovac Inc. Il s'agit d'un noir de pyrolyse sous vide provenant d'un procédé industriel et produit selon des conditions de procédé optimisées. L'échantillonnage de particules produites est représentatif de la variabilité de l'intrant du

recyclage, c'est-à-dire les pneus usés. Ces particules constituent le noir de pyrolyse de référence.

- L'amélioration du noir de pyrolyse par le processus chimique de fonctionnalisation de surface a été réalisée par le groupe de recherche de l'Université Laval (Québec, Canada), dirigée, par le professeur Serge Kaliaguine, un collaborateur au projet. Le noir de pyrolyse fonctionnalisé a été fourni pour cette étude.

1.3 Structure du document

Ce document est divisé en 6 autres chapitres :

- Le chapitre 2 présente une revue exhaustive de la littérature
- Le chapitre 3 traite des matériaux et de la méthodologie utilisée
- Le chapitre 4 présente l'élaboration des composites et leurs propriétés
- Le chapitre 5 traite des études de durabilité et de la caractérisation des matériaux vieillis à multi-échelles
- Le chapitre 6 porte sur la fabrication additive
- Le chapitre 7 est la conclusion générale et les recommandations

CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART

2.1 La complexité de la gestion des pneumatiques en fin de vie

Les pneus sont conçus pour résister à des conditions mécaniques et climatiques difficiles telles l'ozone, un des éléments les plus dommageables pour les caoutchoucs, la lumière, les bactéries. Ceci nécessite donc l'ajout de beaucoup d'additifs dans leur composition et rend leur recyclage ou leur transformation complexe. Comme les pneus sont des thermodurcissables, ils ne peuvent pas être refondus et leurs composants chimiques ne peuvent pas être séparés. Les pneus sont également volumineux et ne se dégradent pas en décharge, leur accumulation présente donc des risques importants comme la croissance de nuisibles, parasites et insectes. Également le risque d'incendie est élevé et les émanations sont très toxiques, le feu est également difficile à éteindre. C'est d'ailleurs suites à des incendies majeurs en 1990 (Hagersville en Ontario et Saint-Amable au Québec) que des mesures réglementaires ont été prises. Notamment au niveau de l'entreposage et de l'îlotage des pneus. Le groupe Recyc-Québec a été créé suite à ces incidents [5].

En termes de cycle de vie, la partie la plus polluante du pneu n'est donc pas sa fabrication mais sa fin de vie; un pneumatique contient plus de 200 matières premières qui ne sont pas toutes biodégradables.

Un pneumatique est composé principalement de caoutchouc naturel et synthétique (45-65 %), de charges de noir de carbone (25-30 %), d'une structure composée d'acier et de matières textiles, ainsi que divers produits chimiques (agents de renforcement, accélérateurs de vulcanisation, antioxydants, antiozonants, etc.) [31]. La composition des pneus est variable et est liée aux normes et à l'utilisation. Le marché du pneu dépend principalement de deux caractéristiques, qui sont d'ailleurs opposées : la durée de vie de la bande de roulement et la traction. Les manufacturiers utilisent donc diverses combinaisons des composants pour optimiser ces deux caractéristiques [32].

Le caoutchouc utilisé dans les pneus est un mélange entre du caoutchouc synthétique, majoritairement du SBR (*Styrene-Butadiene Rubber*) et du caoutchouc naturel, du polyisoprène ou du polybutadiène. L'agent de vulcanisation est le soufre et sert à réticuler les chaînes polymères du caoutchouc en réagissant avec les doubles liaisons de carbone du polymère, le durcissant et limitant ainsi sa déformation excessive à températures élevées. L'accélérateur est généralement un composé organo sulfuré qui joue le rôle de catalyseur pour le processus de vulcanisation. L'oxyde de zinc et

l'acide stéarique contrôlent la vulcanisation et améliorent les propriétés physiques du caoutchouc [32]. Au niveau des charges, le noir de carbone (25-30%) sert à renforcer le caoutchouc et à améliorer sa résistance à l'abrasion, à la fissuration et au craquelage ainsi qu'aux rayons UV [31, 33]. Plus les particules de noir de carbone sont fines et meilleur sera le renforcement.

Étant donné que ce projet de recherche a pour une objectif une implantation dans le département français de Guadeloupe, la revue a été axée sur la gestion et la règlementation des pneumatiques en Europe. Les lois et règles sont toutefois très similaires au Canada.

Dans l'Union Européenne, la filière des pneumatiques usagés est encadrée par plusieurs directives [3, 34, 35] et la mise en décharge des pneumatiques est interdite depuis 1999. En Europe, les fabricants de pneus sont responsables au niveau de leur gestion et de leur élimination. En France la filière du pneumatique usagé est organisée selon l'article R.543-137 du Code de l'environnement [36] et sa gestion doit suivre une approche hiérarchique limitant l'impact environnemental [37]:

1. Prévention
2. Réutilisation (marché d'occasion et du rechapage)
3. Recyclage (broyats, granulats et poudrettes dans des applications de type pièces moulées, sols sportifs, aires de jeu, etc., ou utilisation dans les aciéries et fonderies)
4. Traitement thermique avec récupération matière (pyrolyse, régénération du caoutchouc)
5. Valorisation énergétique (combustible ou incinération avec récupération d'énergie)
6. Valorisation en travaux publics (travaux publics, génie civil ou de remblaiement)
7. Autres types de valorisation

Au Québec, la gestion des pneumatiques est régie par le programme québécois de gestion intégrée des pneus hors d'usage de Recyc-Québec [4] et dans les autres provinces du Canada, c'est l'Association Canadienne des Agences de Recyclage des Pneus (ACARP) [11]. Ces programmes sont en lien avec le règlement sur les pneumatiques et la Loi canadienne de protection de l'environnement [38, 39]. La récupération des pneus suit une hiérarchie semblable à celle de l'union européenne [13]. Depuis 2000 au Québec, l'enfouissement, l'entreposage et l'élimination des pneus sont interdits. Le Québec est précurseur au niveau du programme de gestion des pneus par rapport aux autres provinces du Canada.

Avec la technologie sans cesse en croissance, il y a une dépendance mondiale aux énergies fossiles; ceci engendre un impact environnemental non négligeable, la quantité de déchets allant de pair avec la croissance économique. La réutilisation et le recyclage des pneus ne peuvent pas résoudre seuls le problème d'accumulation et de disposition des pneus usés et d'autres solutions doivent obligatoirement être envisagées. Les lois et les règlements rendent également le recyclage peu attractif sur le plan économique, la prise en charge et les coûts de traitement sont souvent une barrière à l'amélioration. La seule option avec un potentiel de valorisation élevé des pneus usés est la récupération matière ou énergétique (pyrolyse, gazéification, incinération) [2].

2.2 Le noir de carbone commercial

Le noir de carbone est l'une des formes élémentaires et amorphe du carbone. Il est souvent nommé selon son procédé de fabrication : noir de fourneau (*Furnace Black*), noir thermique (*Thermal Black*), noir de tunnel (*Channel Black*), noir d'acétylène (*Acetylene Black*), noir de lampe ou noir de fumée (*Lamp Black*). Le noir de carbone est un produit issu de l'industrie pétrochimique. Il est le résultat de la combustion incomplète d'hydrocarbures ou d'huile végétale.

L'utilisation du noir de carbone remonte aux civilisations anciennes comme l'Égypte et la Chine, où il était récolté sous forme de suie, servant de pigment pour sa couleur et dans la composition de l'encre. Sa fabrication a débuté en 1740 aux USA avec un procédé appelé *Lamp Black*. Le noir de fumée, terme de l'époque, était produit par contact avec une flamme de lampe à huile; les particules de noir étaient récoltées après refroidissement. La première usine produisant du noir de carbone a été construite par Godfrey Cabot en 1882 à Buffalo Mills en Pennsylvanie (USA). Le noir était produit mettant en contact une flamme de gaz naturel contre des canaux d'acier ayant une forme en H, ce procédé a été nommé *Channel Black*. Cette méthode de fabrication a perpétué jusqu'à la seconde guerre mondiale [40]. En 1935, le procédé *Degussa Gas Black* a remplacé le *Channel Black*, à cause du manque de ressource en gaz naturel principalement. Ce procédé est similaire au *Channel Black* à la différence que les matières premières sont des hydrocarbures.

En 1864, le noir de carbone était principalement utilisé dans les encres, et ce jusque dans les années 1990. Après la première guerre mondiale, il a été découvert que le noir de carbone avait des propriétés qui permettaient de renforcer le caoutchouc. Cette innovation a profité à l'industrie pétrochimique. En 1920, l'industrie du caoutchouc utilisait 40% du noir de carbone produit.

Maintenant, ce secteur est le principal consommateur à 90 % [24, 40]. En 1943 le procédé *Furnace Black* a vu le jour aux USA, présentant l'avantage d'être en environnement clos. Aujourd'hui, les deux méthodes de fabrication dans le monde sont le procédé *Thermal Black*, qui utilise le gaz naturel comme matière première et surtout de procédé *Furnace Black*, qui utilise des huiles aromatiques lourdes [13, 40, 41]. Le procédé *Furnace Black* est un processus thermique oxydant où les hydrocarbures sont décomposés de manière continue en utilisant la chaleur générée par la combustion d'hydrocarbones gazeux et d'air. La taille des particules, la forme, de même que la composition de la surface et la structure des agrégats sont contrôlées par les conditions d'opération du procédé [40, 42].

Les installations de production de noir de carbone sont principalement localisées dans les pays qui ont des industries de fabrication de pneumatiques. La quantité de CO_2 par unité de noir de carbone produit dépend du processus de fabrication (*Acetylene Black*, *Thermal Black*, *Furnace Black*) et varie entre 0.8 et 5.7 kg de CO_2 par kg de noir de carbone produit [43, 44]. Le procédé *Furnace Black*, qui est le plus utilisé dans le monde, est le plus polluant [44].

Le noir commercial a une pureté entre 95 et 99.5%. Il contient des traces de composés aromatiques, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du soufre et des résidus aromatiques comme des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La composition de sa surface, sa porosité, sa forme et sa structure (géométrie des agrégats, surface des particules) sont intimement liées à sa méthode de fabrication. Le diamètre de la particule primaire de noir de carbone peut s'étendre de 10 nm à 500 nm [40, 42]. C'est un matériau reconnu pour ses capacités d'absorption, il est un filtre UV très efficace et est également utilisé comme charge dans le renforcement de nombreux plastiques notamment pour les propriétés d'impact, de résistance à l'abrasion (domaine automobile : pare-chocs, pneumatiques) [45, 46], de support catalyseur [47], électriques (capteur, semi-conducteur, agent antistatique, électrochimie) [48, 49], thermiques [50] et de barrières [51]. Il peut aussi être utilisé comme simple pigment. Ses propriétés de surface, sa dispersion et son adhésion à la matrice polymère peuvent être améliorées par une fonctionnalisation chimique.

2.2.1 La microstructure et la chimie de surface du noir de carbone

Les particules primaires du noir de carbone sont formées d'un arrangement concentrique de couches de graphène empilées; appelées cristallites. Le graphène est une forme hybride du carbone, avec un arrangement hexagonal sp^2 de l'épaisseur d'un atome [52-55]. La **Figure 2.1** illustre la

structure cristalline du graphite, où les feuillets de graphène sont liés par des forces de Van der Walls [56]. Dans le noir de carbone, les plans graphènes sont simplement empilés. Les couches de graphènes (cristallites) s'enroulent les unes aux autres, formant une structure hélicoïdale. Une simple particule primaire de noir de carbone peut avoir jusqu'à 1500 cristallites [40, 52].

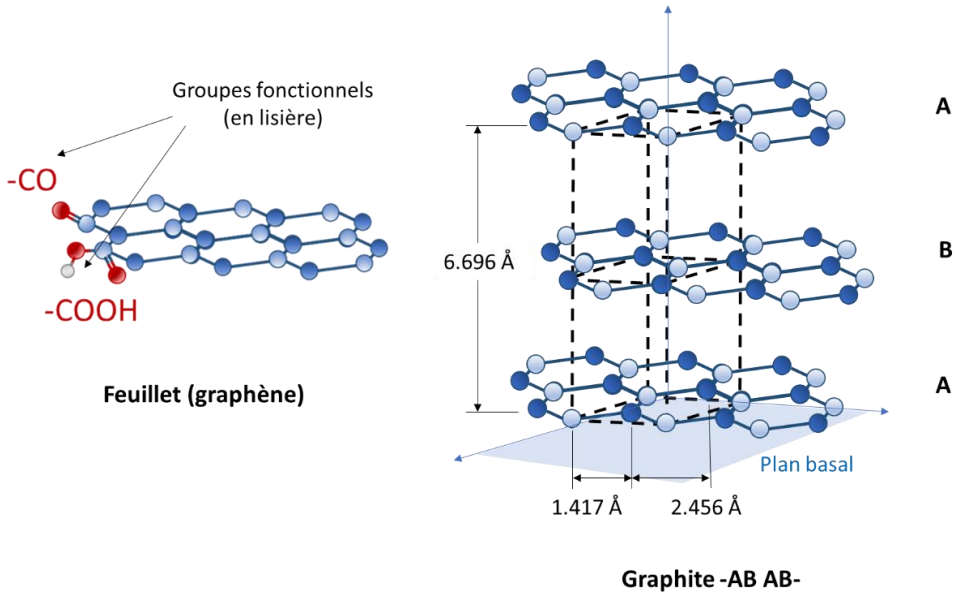


Figure 2.1 Structure du graphite et feuillet de graphène.
Schéma et données travaillés de [57]. Reproduction avec autorisation.

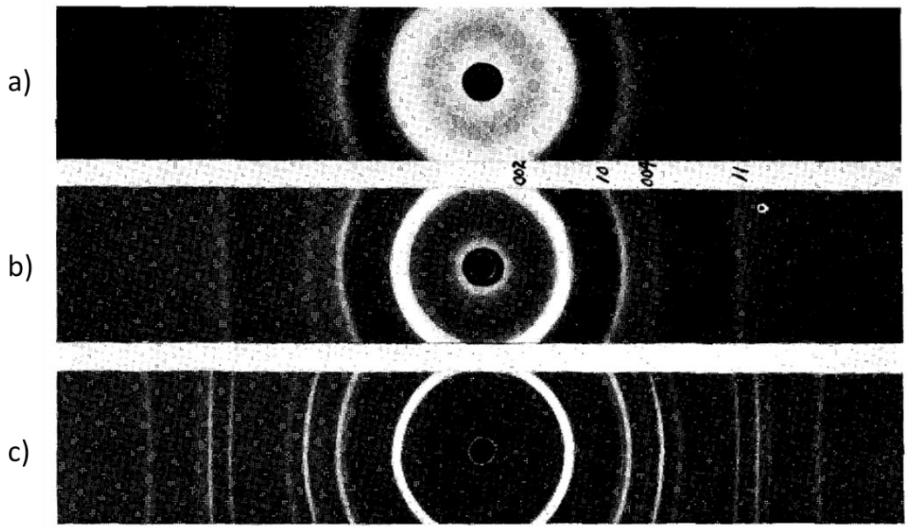


Figure 2.2 Diagrammes de diffraction rayons X: a) noir de carbone Spheron 6 non traité, b) noir de carbone Spheron 6 traité 2 h à 2000°C, c) graphite [58]. Reproduction avec autorisation.

Biscoe et Warren [58] définissent la structure du noir de carbone comme intermédiaire entre un matériau cristallin et amorphe; il peut être considéré comme une forme très dispersée du graphite; si on le chauffe à 2000-3000°C sous conditions inertes (graphitisation), le noir de carbone devient une formation graphite ordonnée. Les diagrammes de diffraction aux rayons X du noir de carbone, du noir de carbone traité thermiquement et du graphite sont illustrés à la **Figure 2.2** [58, 59]. Dans le cas du noir de carbone (**Figure 2.2a**), les trois anneaux sont diffus. Le noir de carbone traité thermiquement à 2000°C (**Figure 2.2b**) montre des réflexions cristallines *(00l)* et les réflexions 2D *(hk0)*. Dans le cas du graphite (**Figure 2.2c**), les réflexions cristallines *(00l)* et les réflexions 2D *(hk0)* sont visibles ainsi que la position des réflexions cristallines *(hkl)*.

La particule primaire de noir de carbone ne vient jamais isolée; le noir de carbone commercial est constitué d'une grappe de particules primaires, appelée agrégat. Les agrégats se forment durant la fabrication du noir de carbone par une fusion partielle des particules primaires entre elles durant la carbonisation [40, 42, 60, 61]. Les agrégats seraient totalement fusionnés entre eux, incluant le noyau [60]. Le noir de carbone commercial est donc défini en fonction de deux caractéristiques principales : sa surface spécifique et sa structure (agrégats). Lorsque les agrégats présentent beaucoup d'enchevêtrements et de ramifications, il s'agit d'une structure complexe (*high structure*), dans le cas contraire, d'une structure simple (*low structure*). La **Figure 2.3a** montre le schéma d'une particule primaire de noir de carbone avec une structure cristalline en périphérie (empilements graphène) et un noyau amorphe. Une particule primaire *Furnace blacks* est illustrée à la **Figure 2.3b**, avec les couches graphitiques arrangées à partir des centres de croissance et un agrégat est illustré à la **Figure 2.3c**.

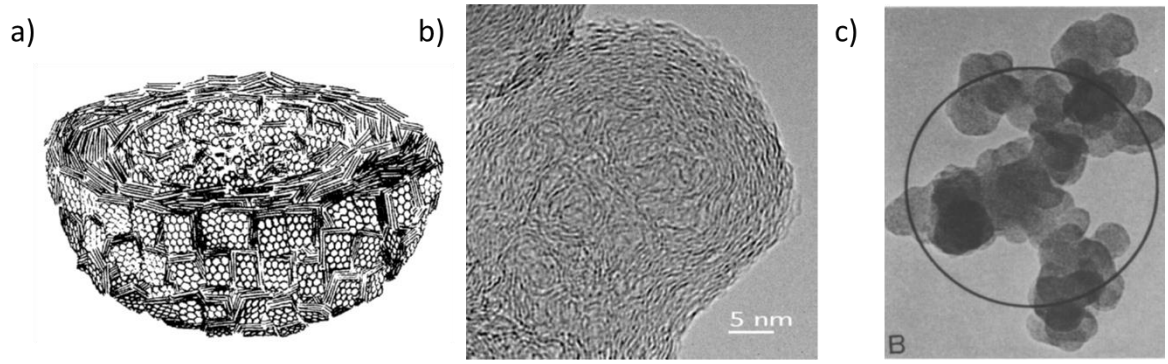


Figure 2.3 Noir de carbone : a) Schéma d'une particule [57], b) image HR-MET d'une particule *Furnace black* [62], c) image MET d'un agrégat [61]. Reproduction avec autorisation.

La morphologie du noir de carbone a fait l'objet de plusieurs études et différents modèles ont été proposés pour définir sa surface et sa structure [60, 61, 63-67]. Des observations du noir de carbone N330 en microscopie à effet tunnel (STM) [63] montrent la vraie surface de la particule à l'échelle atomique (**Figure 2.4a**). Les cristallites graphitiques seraient construites autour d'un noyau ordonné et structuré. La surface du noir de carbone serait plate jusqu'à une échelle de longueur de quelques nanomètres qui correspond à la longueur des couches de graphène exposées en surface. À plus grande échelle, en considérant les chevauchements entre les couches de graphène, la surface serait plus rugueuse (modèle de surface, **Figure 2.4b** et **c**). Cette surface poreuse des particules de noir de carbone est un atout qui contribue fortement à sa dispersion et à l'adhésion des particules avec le caoutchouc et les plastiques [48, 68]. L'énergie d'interaction entre le polymère et le noir de carbone dépend de la nature des sites actifs présents sur la particule et c'est au bord des cristallites que l'énergie est habituellement la plus grande, là où les sites actifs se localisent. Les groupes fonctionnels se greffent en lisière des feuillets de graphène comme illustré à la **Figure 2.1**. La répartition des zones cristallines et amorphes revêt donc une importance capitale au niveau du renforcement [69].

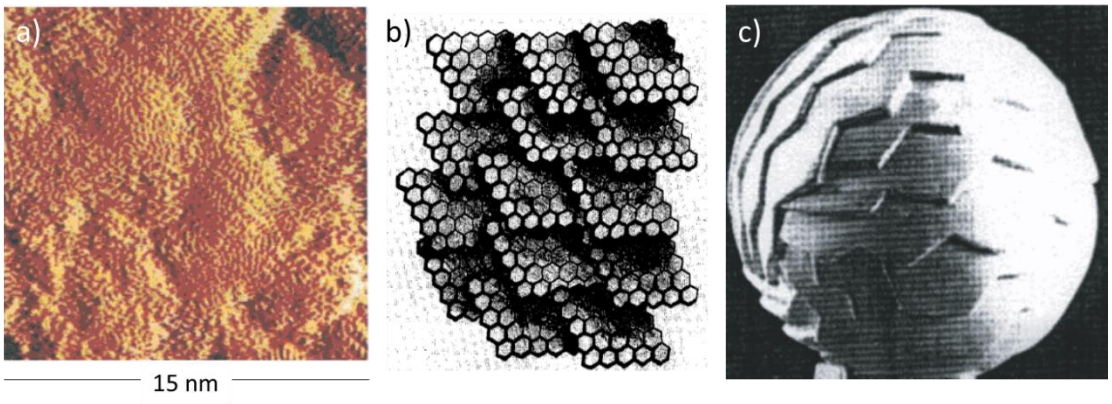


Figure 2.4 Surface du noir de carbone : a) Image STM du noir N330 (6.2 x 6.2 nm^2) et b) et c) schémas du modèle de surface avec légère superposition des couches graphitiques [63, 70]. Reproduction avec autorisation.

Dépendamment des conditions de fabrication du noir de carbone, il peut y avoir la présence d'éléments chimiques sur sa surface comme de l'oxygène ou de l'hydrogène, qui contribuent à favoriser la fonctionnalisation des particules de carbone [71]. Les complexes d'oxygène de surface sont désignés sous le nom de contenu volatil, qui dépend du procédé de fabrication du noir de carbone. Par exemple pour un *Furnace black* standard, il est habituellement en dessous de 1.5%

tandis que pour un noir de spécialité, il peut se situer entre 2 et 22% dépendamment de l'application à laquelle il est destiné.

2.2.2 Classification ASTM des noirs de carbone d'élastomère

Le comité du noir de carbone de l'ASTM International (*American Society for Testing and Materials*) a développé un système de classification commun pour les noirs de carbone commerciaux destinés au marché du caoutchouc. Ces noirs commerciaux sont définis selon la norme ASTM D1765 [72]. Ils sont désignés par un préfixe avec la lettre N pour un taux de cuisson normal du noir de carbone ou S pour une cuisson lente. Ce préfixe est suivi de trois chiffres, le premier indique la surface spécifique moyenne des particules, plus ce chiffre est grand et plus la surface spécifique est petite. Les deux derniers chiffres sont liés au produit. Différents résultats de tests standards sont également rattachés à cette nomenclature, permettant de définir les noirs de carbone. A titre d'exemple, le N110 a une surface spécifique de 145 m^2/kg; il fait donc parti du groupe 1 (premier chiffre 1) qui comprend les noirs avec surface spécifique entre 121 et 150 m^2/kg.

Dans l'industrie du pneumatique, les grades les plus élevés de noir de carbone (*e.g.* N110, N220, N330), qui ont les surfaces spécifiques les plus élevées, sont destinés au caoutchouc de la bande de roulement tandis que les grades les plus faibles (*e.g.* N531, N660, N774), sont pour les flancs et la doublure du pneu [73, 74]. Tous ces noirs contiennent une petite quantité de soufre [72, 74]; le soufre étant également l'agent de vulcanisation du caoutchouc. Les pneumatiques occupent à eux seuls 70% du marché des produits du caoutchouc [13], les grades de noir de carbone sont donc conçus de manière à répondre aux différentes qualités demandées en termes de résistance, conception, performance et vitesse. Des noirs de carbone de spécialité sont également développés pour répondre aux exigences du marché en constante croissance.

2.2.3 Le noir de carbone dans les pneumatiques

Lors de la fabrication d'un pneumatique, le grade de noir de carbone qui sera utilisé exercera une grande influence sur les propriétés de l'élastomère ainsi que sur son processus de fabrication, tout particulièrement en ce qui a trait à la dispersion durant le mélange et à l'extrusion. L'ajout du noir de carbone au caoutchouc permet de réduire le gonflement durant le processus d'extrusion en inhibant la mémoire élastique du polymère. La qualité des particules en termes de surface et structure ainsi que la quantité de résidus carbonés (impuretés) aura un impact direct sur l'extrusion

[41]. Les noirs de carbone sont donc soigneusement sélectionnés en fonction du renforcement requis pour la matrice polymère [42].

Les élastomères les plus couramment utilisés dans l'industrie du pneumatique sont le caoutchouc naturel (NR), le caoutchouc styrène-butadiène (SBR) et le caoutchouc butadiène (BR). Ils possèdent plus ou moins d'insaturations dans leur chaîne principale; le SBR étant celui qui en a le plus. Le niveau d'insaturation est important favorisant la polarisabilité des électrons de la molécule de caoutchouc. Ainsi les interactions seront plus fortes pour le SBR avec les particules de noir de carbone, en opposition au NR [75]. Les insaturations du caoutchouc jouent également un rôle important lors de la vulcanisation au soufre pour la formation du réseau réticulé, mais seules 5% environ sont nécessaires [75]. Les insaturations restantes permettent des interactions entre le polymère et le noir de carbone lors du mélange.

Le noir de carbone vient sous forme densifiée, c'est-à-dire que les nanoparticules ont été compactées afin d'en faciliter la manipulation. Il est introduit dans le mélangeur du caoutchouc (type Banbury) une fois que le polymère est mastiqué. La taille des particules de noir de carbone est réduite par les forces de cisaillement lors du mélange jusqu'au niveau de l'agrégat. Des interactions physiques et chimiques importantes se créent alors entre la surface rigide des agrégats de noir de carbone et les chaînes de polymère sous l'action de la chaleur (entre 100-120°C). Un réseau de liaisons chimiques et physiques se forme à la surface du noir de carbone le liant aux chaînes moléculaires du caoutchouc, constituant ainsi une enveloppe appelée caoutchouc lié (*bound rubber)*. Cette couche est stable et difficile à altérer par une extraction avec un bon solvant [76]. Villars [77] définit le caoutchouc lié comme un gel de particules de noir de carbone, reprenant la théorie de la gélation de Flory [78] et de Stockmayer [79, 80]. L'agent de liaison consiste en les molécules plus longues du polymère. L'existence de cette couche contribue fortement au renforcement du caoutchouc : plus la surface spécifique des particules est importante et meilleur sera le renforcement [75, 76, 81].

La **Figure 2.5** illustre les composants du caoutchouc lié. La couche ferme est celle où les interactions chimiques et physiques sont très fortes entre le caoutchouc et la surface du noir de carbone, la mobilité des chaînes est très réduite. Dans la couche plus lâche du caoutchouc lié, une partie des chaînes de l'élastomère interagit avec la première couche. Cette couche est extractible avec un bon solvant.

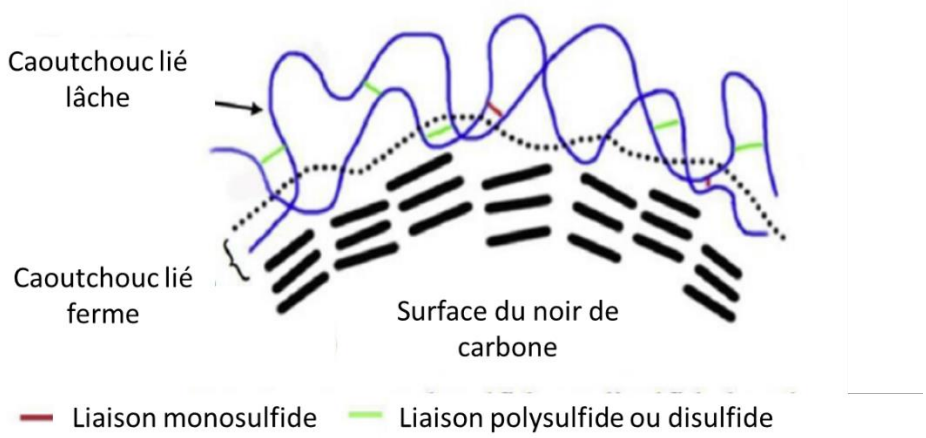


Figure 2.5 Structure réseau du caoutchouc lié dans le vulcanisat [82].
Reproduction avec autorisation.

Par la suite, lors du processus de vulcanisation (150°C), du soufre est ajouté au mélange et des liaisons chimiques sont formées entre le noir de carbone, le caoutchouc et le soufre. La surface du noir de carbone peut posséder également des groupes fonctionnels chimiques spécifiques qui contribuent aux liaisons [83]. Le caoutchouc vulcanisé est un réseau rigide réticulé tridimensionnel.

2.3 Le noir de carbone récupéré de la pyrolyse des pneumatiques

La pyrolyse (également connue sous le terme de thermolyse) est la décomposition thermique de la matière organique sous l'effet de la chaleur dans des conditions non oxydatives. Le processus est endothermique et est maintenu par la température dans le réacteur. Cette décomposition peut avoir lieu sous vide, en milieu de gaz inerte ou en présence d'air raréfié [2]. Les trois produits de la pyrolyse sont : des condensats organiques (huiles), des gaz incondensables et un résidu solide. Dans le cas de la pyrolyse du caoutchouc des pneus usés, le résidu solide consiste en du noir de carbone qui contient plus ou moins de cendres (résidus de matière inorganique des pneus). La pyrolyse présente de nets avantages au niveau du recyclage, notamment du fait qu'il n'y ait pas d'effluent et que le gaz généré soit habituellement utilisé comme combustible au chauffage du procédé. Comme c'est un processus de séparation, la plupart des impuretés comme le soufre se retrouvent dans le résidu solide de noir de carbone et il n'y a pas d'effluent volatil ni émission de substance toxique [2]. Les produits de pyrolyse (huiles, gaz et noir de carbone) ont tous une importante valeur ajoutée et ouvrent la voie à de nombreuses applications (combustible pour chauffage et moteurs, charge). La réaction de décomposition des pneus durant la pyrolyse peut être exprimée suivant une

analyse élémentaire pour les pneus (intrant), comme pour la fraction solide (40%) et la fraction volatile (60%) [2].

Dans le monde, il existe plusieurs types de procédés pour la pyrolyse du caoutchouc, qui peut être réalisée en continu ou selon un processus batch. Parmi les procédés en continu, il y a la vis-sans-fin (Auger), les fours rotatifs, les lits fluidisés, les tubes à chute, les soles multiples, les micro-ondes ou encore les lits mobiles sous vide avec sels fondus (le procédé de Pyrovac). Au niveau des procédés batch, il y a les lits fixes et les fours à rotation lente. Certains de ces procédés existent déjà à l'échelle industrielle, d'autres sont à l'étape semi-commerciale [2, 84]. La plupart des pyrolyseurs fonctionnent à pression atmosphérique, comme le procédé de Hambourg à lit fluidisé [85, 86] ou la vapo-thermolyse [87], et le four rotatif en continu [19, 88]. Certains pyrolyseurs fonctionnent également sous haute pression comme le processus par hydrogénation en autoclave [73], alors que le procédé à lit mobile de Pyrovac [18] fonctionne sous vide. Également, comme le processus de décomposition par pyrolyse est maintenu par la température (300-800°C), cette variable a un effet considérable sur les produits obtenus et leur qualité.

Les variables qui gouvernent la pyrolyse sont : la composition de la matière première, la taille des particules, la température, la pression, la rampe en chauffage, le gaz porteur et l'atmosphère dans le réacteur, le temps de résidence des volatils dans le réacteur et la durée de la pyrolyse [2]. La température est la variable la plus importante et a une grande influence sur les produits de pyrolyse et le taux de conversion. Le taux de chauffage exerce une influence directe sur le temps de la pyrolyse, le transfert thermique ainsi que sur les propriétés physico-chimiques des gaz, du liquide et du solide et leur distribution. La pression, le gaz porteur et l'atmosphère dans le réacteur sont des paramètres qui ont une influence sur le temps de résidence des volatils et sur les réactions secondaires (craquage thermique, repolymérisation, recondensation des hydrocarbones, formation de char) de même que le gaz porteur et l'atmosphère dans le réacteur.

2.3.1 Le procédé de pyrolyse sous vide de Pyrovac

Le procédé breveté de pyrolyse sous vide de Pyrovac Inc. [89, 90] est illustré à la **Figure 2.6**. Le pyrolyseur est un réacteur à paliers avec des plateaux chauffants qui supportent le lit des particules de pneu [18, 89]. Le chauffage et la régulation de la température sont assurés sous ces plateaux par un mélange de sels fondus qui circule à contre-courant dans des tubes.

Les pneus sont préalablement décarcassés de leur armature d'acier, puis déchiquetés et introduits dans le réacteur de pyrolyse. Cette matière première est introduite dans le réacteur à l'aide d'un convoyeur. Les particules sont acheminées vers un premier plateau par un système de râcles, puis sont ensuite déplacées vers un second plateau. Le processus de chauffage est réalisé par des sels fondus qui circulent dans des tubes localisés directement sous les plateaux. Cet arrangement en plateaux permet un mélange efficace et un bon transfert thermique [18, 90]. Le temps de résidence dans le réacteur est d'environ 12 minutes. La température de la masse en décomposition atteint environ 450-530°C pour le résidu solide. Les vapeurs de pyrolyse sont évacuées au fur et à mesure du processus et sont condensées dans des colonnes installées en série. Les gaz non condensables sont dirigés hors des colonnes de condensation et réutilisés pour le système de chauffage du réacteur aux sels fondus, le procédé étant ainsi autothermique.

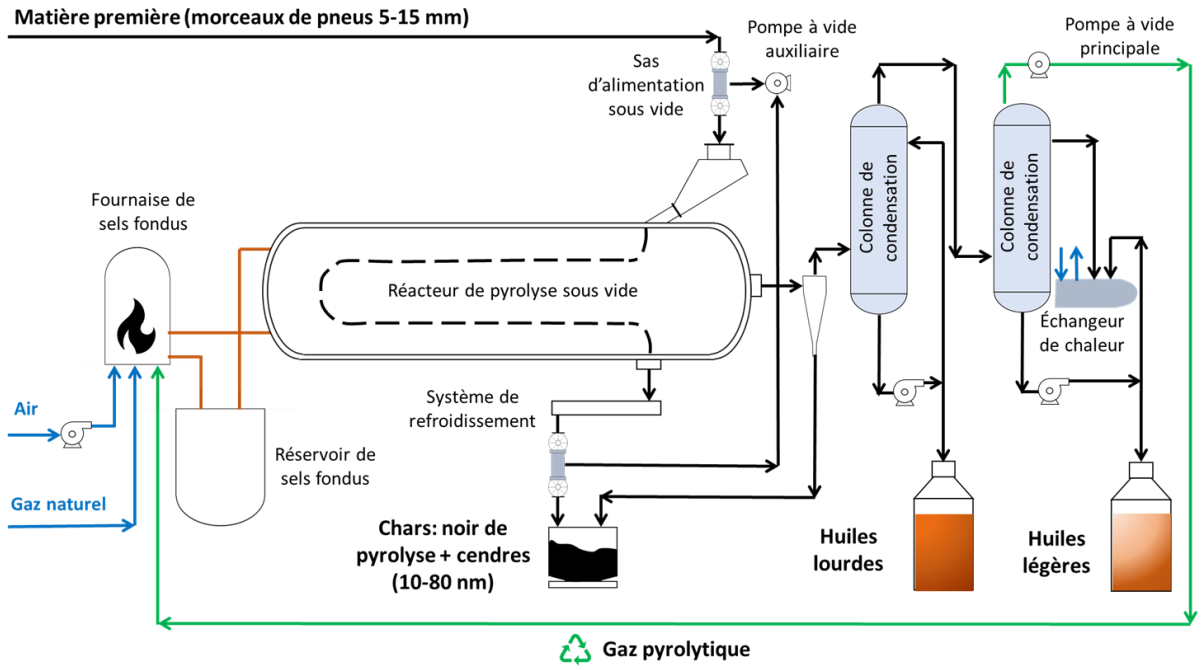


Figure 2.6 Schéma du procédé de pyrolyse sous vide de Pyrovac Inc.

Le rendement de la pyrolyse est de 100%, les pneus étant convertis en huiles pyrolytiques (42-51%), gaz non condensables (8-19%) et résidu solide (aussi appelé chars) (30-38%) [18]. Il n'y a aucun effluent.

Durant la pyrolyse, l'atmosphère dans le réacteur se charge d'hydrocarbones, au fur et à mesure du processus de décomposition des élastomères. Ces hydrocarbones peuvent être adsorbés sur la

surface du noir de carbone où ils polymérisent et forment alors des dépôts carbonés. La pyrolyse sous vide permet d'évacuer rapidement ces vapeurs, contrairement à d'autres processus comme la pyrolyse à pression atmosphérique, et présente ainsi l'avantage de limiter le craquage [18].

2.3.2 Le noir de carbone de pyrolyse sous vide

2.3.2.1 Composition et propriétés du noir de pyrolyse

Le résidu solide de pyrolyse (aussi appelé chars) comprend majoritairement le noir de carbone récupéré, un petit pourcentage de dépôts carbonés issus du craquage et des cendres. Ce résidu solide est appelé couramment noir de pyrolyse ou noir de carbone récupéré de la pyrolyse. Les cendres contenues dans le résidu (12-17 %) sont constituées de matière inorganique minérale de l'intrant, les pneus. Elles contiennent notamment du soufre et du zinc et des additifs entrant dans la composition des pneus [18]. La présence de ces cendres est ce qui distingue le noir de pyrolyse du noir de carbone commercial.

Tableau 2.1 Propriétés du noir de pyrolyse sous vide de Pyrovac [18, 30]. Comparaison avec la pyrolyse en four rotatif [19], la vapo-thermolyse [87] et des noirs commerciaux.

Noir de carbone	Procédé			Rendement noir de pyrolyse	Surface BET [2]	Structure DBP [3]	Cendres
	Pression kPa	Température °C	Débit kg/h	% massique	m^2/g	$cm^3/100g$	% massique
Noirs commerciaux							
N539	-	-	-	-	43	111	0.2
N330	-	-	-	-	85	102	0.4
N110	-	-	-	-	145	113	0.3
Noir recyclé par pyrolyse sous vide							
Lab plant G-821	0.4-0.8	500	0.9	35.1	80.1	n.r.	12.9
Pilot plant H-22	20	450	20	38.4	95	79.2	13.1
Ind plant JT-1	15-20	530	540	> 30.0	77.3	95	15.7
Déminéralisé (Lorry [1]) Pilot plant	10	500	20	33	95	102	0.7
Noir recyclé par d'autres procédés de pyrolyse							
Four rotatif (Pilot plant	100	450	12-15	43.9	n.r.	n.r.	12.51
	100	500	12-16	41.3	n.r.	n.r.	12.32
	100	550	12-17	39.9	n.r.	n.r.	14.58
Vapo-thermolyse (Lab plant)	100	450	n.r.	n.r.	94.8	102.8	16.57
	100	500	n.r.	n.r.	93.1	98.3	15.38
Vapo-thermolyse (Ind plant)	100	n.r.	n.r.	n.r.	52.6	102.2	13.73

n.r.: non renseigné

[1] *Lorry: pneu de camion*

[2] *ASTM D1510 - Aire spécifique par adsorption d'iode - Théorie BET (Brunauer, Emmett & Teller)*

[3] *ASTM D2414 - Nombre d'absorption avec le phtalate de dibutyle (DBP)*

Le **Tableau 2.1** montre des résultats en termes de rendement, surface, structure et cendres de différents noirs de pyrolyse du procédé sous vide de Pyrovac ainsi que de deux autres procédés : le four rotatif en continu (atmosphère d'azote durant la pyrolyse) et la vapo-thermolyse (injection de vapeur d'eau dans un flux d'azote durant la réaction de pyrolyse).

Le noir de pyrolyse sous vide présente des caractéristiques proches du noir commercial au niveau de la surface spécifique et de la structure (agrégats). Son rendement se situe entre 30-38 %, donc proche de la quantité de noir de carbone contenue originalement dans les pneumatiques (25-30 %). Ceci signifie que le noir de pyrolyse sous vide contient peu de dépôts carbonés. En comparaison, le noir de pyrolyse du procédé de four rotatif a un rendement entre 40-44 %, et contient de ce fait, plus de dépôts carbonés.

Les dépôts carbonés sont le résultat de réactions de craquage des additifs contenus dans les pneus durant la pyrolyse. L'oxyde de zinc (ZnO) contenu dans les pneus réagit avec le soufre pour former du sulfure de Zinc (ZnS) [91]. La décomposition des composés de soufre organique est favorisée par une température de pyrolyse élevée (moins de ZnO et donc de ZnS). En revanche, en augmentant la pression, la pression partielle du soufre augmente, ce qui permet un transport plus rapide du soufre vers le ZnO et donc favorise la formation de ZnS. L'augmentation de la température et de la pression favorisent donc la formation de ZnS en surface du noir de pyrolyse (et de dépôts). La pyrolyse qui permettrait de préserver au mieux les propriétés de surface des particules de noir de carbone et limiter les dépôts carbonés serait donc à basse pression et basse température.

Le niveau de cendres des noirs de pyrolyse sous vide et par four rotatif est assez similaire, autour de 13 %. Le procédé de vapo-thermolyse présente un niveau de cendres plus important autour de 15 %. Ce niveau de cendres peut être diminué par des lavages chimiques. Dans le cas du noir de pyrolyse sous vide, une déminéralisation par lixiviation acido-basique [30, 92] permet de nettement diminuer le taux de cendres pour atteindre 0.7%, un ordre de grandeur proche des noirs commerciaux.

Le processus de pyrolyse sous vide permet d'obtenir un noir de pyrolyse avec un rendement au plus près du pourcentage de noir de carbone présent dans les pneumatiques, les particules ayant moins de dépôts carbonés. Le taux de cendres est comparable à celui des autres procédés de pyrolyse.

2.3.2.2 Amélioration de l'activité de surface du noir de pyrolyse

La problématique du noir de pyrolyse réside dans la qualité de sa surface, qui doit être au plus près de celle du noir de carbone commercial. La surface du noir de pyrolyse est affectée par deux éléments : les dépôts carbonés et les cendres, dont la provenance a été décrite dans le paragraphe précédent.

Les dépôts carbonés sont directement liés au processus de décomposition du caoutchouc et donc au procédé de pyrolyse. Ces dépôts altèrent la surface des particules. Une optimisation du procédé de pyrolyse permet de réduire considérablement la quantité de dépôts carbonés. Les cendres, en revanche, ne sont pas liées à la pyrolyse mais à la qualité de l'intrant, les pneus. Il est possible d'en réduire la quantité par des traitements chimiques.

Le noir de carbone a une surface formée de feuillets de graphène se chevauchant, avec des sites actifs localisés en bordure de ces feuillets. Ces irrégularités de surface donnent une certaine rugosité à la particule qui peut être mesurée (méthode d'adsorption d'azote FHH : Frenkel-Halsey-Hill) et traduite par la dimension fractale. Cette mesure dépend directement de l'échelle de structure de la particule : la dimension fractale est plus petite (surface plus lisse) au niveau des couches de graphène et plus grande au niveau du chevauchement des couches (rugosité plus importante) [64]. Une dimension fractale de 2 correspond à une surface lisse tandis qu'une dimension de 3 correspond à une surface rugueuse. Le noir de carbone commercial aura une dimension fractale entre 2.55 et 2.59 [29]. Le noir de pyrolyse présentera des valeurs plus faibles étant donné les dépôts carbonés dans les aspérités de surface, lissant la particule. La dimension fractale permet donc de définir une qualité de particules.

La nature chimique des différents éléments présents en surface des particules peut être déterminée par analyse ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). La surface du noir de carbone est sondée jusqu'à une profondeur de 50 Å et l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie *hv* connue est mesurée. Cette énergie est de l'ordre du keV.

La **Figure 2.7** illustre les résultats d'analyses FHH et d'analyses ESCA réalisées sur des noirs de pyrolyse et relient également ces résultats aux conditions opératoires (pression, température). Le noir commercial est caractérisé principalement par le pic du graphite C_0 tandis que le noir de pyrolyse possède en plus un pic C_1 qui correspond aux dépôts carbonés comme le montre la **Figure**

2.7a. L'aire de surface de ces pics a été reportée pour des noirs de pyrolyse produits sous différentes conditions de pression et de température à la **Figure 2.7b**. Une pression basse de 0.3 kPa limite la quantité de dépôts carbonés en surface des particules durant le processus de pyrolyse. La dimension fractale des noirs de pyrolyse est reportée en fonction de l'aire du pic C_1 à la **Figure 2.7c**. Une pression basse de 0.3 kPa permet d'obtenir des particules avec une rugosité de surface plus importante de 2.57. Cette valeur de rugosité est similaire à celle du noir de carbone commercial (valeurs de 2.55-2.59, [29]). La surface du noir de pyrolyse sous vide a donc moins de dépôts carbonés et est au plus près de celle d'un noir commercial en termes de rugosité.

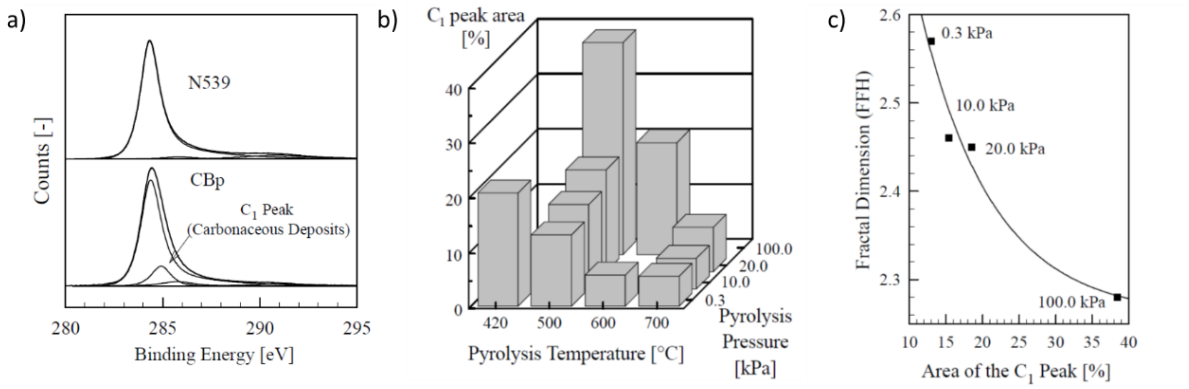


Figure 2.7 a) Énergie de liaison mesurée par ESCA du noir commercial N539 et du noir de pyrolyse (CBp). b) Quantité de dépôts carbonés (aire pic C_1) en fonction de la température et de la pression de la pyrolyse. C) Dimension fractale mesurée par FHH en fonction du nombre de dépôts carbonés mesurés par ESCA [29]. Reproduction avec autorisation.

L'autre élément qui affecte l'activité de surface du noir de pyrolyse est le niveau de cendres. Ceci peut être amélioré par divers traitement chimiques qui peuvent être réalisés pendant la pyrolyse ou après. Chaala et al. [92] ont réalisé une déminéralisation par lixiviation acido-basique sur des noirs de pyrolyse, par des lavages successifs avec de l'acide sulfurique puis de la soude. Ceci a permis de réduire considérablement la quantité de cendres de plus de la moitié. En revanche, ce type de traitement engendre des coûts importants (1400 $ CA par tonne de noir de pyrolyse seulement pour les réactifs), ce qui n'est pas réaliste d'un point de vue économique, le noir de pyrolyse ayant une valeur commerciale de 0.50-0.64 USD/ kg [25, 26].

2.4 Les nanocomposites noir de carbone-polyéthylène

Le polyéthylène est un matériau qui est utilisé pour de nombreuses applications industrielles, notamment en tuyauterie [93], en raison de ses propriétés mécaniques à court et long terme, de sa facilité de mise en œuvre et de sa soudabilité. Le noir de carbone est une charge couramment utilisée dans le polyéthylène comme stabilisant notamment pour prévenir la photodégradation due à l'exposition aux UV ou encore pour l'amélioration des propriétés mécaniques ou physico-chimiques [93-95].

Afin d'obtenir des propriétés optimales dans le composite, la dispersion des particules aura un impact très important et permettra de favoriser les interactions entre la matrice polymère et le noir de carbone [96]. Elle doit être favorisée sur le plan mécanique, au niveau du mélange, comme sur le plan chimique par une éventuelle fonctionnalisation des particules, ce qui permettra de greffer des fonctions chimiques sur les particules et favoriser les liaisons avec la matrice polymère.

Une mauvaise dispersion est souvent associée à un mélange insuffisant et cela aura pour conséquence d'avoir un nanocomposite avec des zones pauvres en noir de carbone; l'équipement et les conditions expérimentales de mélange doivent donc être bien choisis. Quand le polymère est sollicité mécaniquement, ces zones deviennent alors des concentrateurs de contraintes [93]. Au niveau de la fabrication (injection, extrusion), afin de prévenir cette ségrégation notamment, il est préconisé d'utiliser un prémélange (*masterbatch*) polymère-noir de carbone [97].

Une façon d'améliorer la dispersion est d'optimiser l'adhésion entre les particules et la matrice polymère et ceci peut être réalisé par une fonctionnalisation chimique de la surface des particules [98]. Le carbone est un solide polycristallin qui présente du polymorphisme. Sa surface est hétérogène avec des arrangements cristallins perturbés par des défauts et des dislocations, tout particulièrement au niveau des atomes aux frontières des couches de graphène (plans basals), qui sont des centres de réactivité chimique. Dépendamment des groupes fonctionnels en lisière des plans basals, le carbone pourra avoir un caractère acide, basique ou neutre [99].

2.4.1 Nouvelle voie de fonctionnalisation du noir de pyrolyse par oxydation douce en procédé

Au fur et à mesure de la réaction de décomposition des pneus par pyrolyse, la surface spécifique du noir de carbone et la porosité des particules augmente. La température contribue fortement à

l'amélioration de la porosité, cependant il arrive un moment où la qualité des particules ne peut plus être améliorée par le simple procédé de pyrolyse : un plateau est atteint vers 500-600°C. Une augmentation de la température ne changera ni la porosité ni la surface spécifique des particules de manière significative [100]. Il est donc nécessaire de recourir à des post-traitements pour améliorer la structure des particules et leur activité de surface.

La fonctionnalisation par voie gazeuse post-pyrolyse est souvent réalisée avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone à des températures élevées autour de 800-1000°C [101]. Cette fonctionnalisation se fait par sorption et permet d'améliorer la rugosité de la particule et donc la taille des pores. La particule aura une surface spécifique plus importante et l'adhésion avec le polymère sera améliorée. La taille des pores a une grande importance car elle détermine l'accessibilité aux molécules de gaz qui seront adsorbées. Les macropores ont une largeur de plus de 50 nm, les mésopores une largeur entre 2-50 nm et les micropores n'excèdent pas 2 nm [102]. À titre indicatif, le noir de carbone commercial aura surtout des macropores et des mésopores [100].

Li et al. [19] ont amélioré la surface spécifique et les capacités d'adsorption du noir de pyrolyse en réalisant un post-traitement avec du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Ceci a été réalisé sur du noir de pyrolyse fabriqué dans un four rotatif à pression atmosphérique. Différents absorbants ont été testés et la capacité d'absorption a pu être améliorée de 10 à 88 %. Moulin et al. [87] ont mis au point un processus de pyrolyse appelé vapo-thermolyse, qui consiste à injecter de la vapeur d'eau durant la pyrolyse. Ce processus a été réalisé à l'échelle laboratoire et le noir de pyrolyse obtenu se rapproche du N550 en termes de propriétés mécaniques du composite, le noir de pyrolyse a également une teneur en cendres élevée (20 %). Le processus industriel est en cours de développement.

Dans le cadre d'un autre type de pyrolyse, réalisé à partir de biomasse, Kaliaguine et al. [103, 104] ont réalisé une activation des biochars par de la vapeur d'eau et de l'air à des conditions d'oxydation douce. Les biochars sont les résidus solides carbonés issus de la pyrolyse de la biomasse (équivalent des chars). Le but était d'augmenter les groupes fonctionnels oxygénés en surface des biochars pour une application et leur capacité d'absorption pour une application dans de traitement des eaux usées. La condition d'oxydation douce est définie par une basse température (en-dessous de 300°C), ce qui permet de contrôler la combustion (*burn-off*), un paramètre crucial sur le plan économique. Les biochars sont mis dans un four sous flux d'azote et une fois la température

d'oxydation atteinte, de la vapeur d'eau est envoyée. Par la suite l'échantillon est refroidit sous flux d'azote à la température ambiante. La surface des biochars a été caractérisée physiquement et chimiquement. Une concentration de groupements fonctionnels carboxyliques, lactones et phénols a été déterminée par titration Boehm. Les biochars activés avec l'air à 300°C ont une très haute densité en groupes oxygénés (6.8 mmol/g), principalement des groupes carboxyliques. Cette concentration est comparable à celles obtenues par les activations en milieu liquide acide, avec l'avantage d'un procédé simple et peu coûteux.

Cette nouvelle voie de fonctionnalisation par oxydation douce des biochars issus de la pyrolyse de biomasse peut être aisément appliquée à la pyrolyse des pneumatiques : le noir de pyrolyse peut être activé de manière similaire et des groupements fonctionnels oxygénés peuvent être greffés sur sa surface. Ce procédé présente l'avantage également de pouvoir être facilement implanté en sortie du réacteur de pyrolyse de Pyrovac.

2.4.2 Propriétés mécaniques de composites polyéthylène-noir de pyrolyse de Pyrovac

Malik et al. [98] ont réalisé une étude comparative pour des nanocomposites à matrice polyéthylène haute densité avec du noir de carbone commercial et du noir de carbone de pyrolyse de Pyrovac. Cette étude, réalisée il y a 30 ans, avait pour objectif de voir le potentiel du noir de pyrolyse au niveau du renforcement dans un polymère et une comparaison a été faite avec un noir commercial. Le noir de carbone de pyrolyse fourni par Pyrovac a été broyé et tamisé. Il est comparé à un noir commercial *Thermal Black*. Des mélanges allant de 5 à 40 % massique en particules ont été réalisés. Des agents de couplage de type silanes en solution diluée (environ 1% dans une solution méthanol/eau) ont également été utilisés. Des essais mécaniques, thermomécaniques et des tests en rhéologie ont été réalisés sur ces mélanges.

Une partie des résultats d'essais en traction sont reportés au **Tableau 2.2**. Le noir commercial comme le noir de pyrolyse améliorent le module d'Young (+32% pour 5 % de particules). En revanche, la limite d'élasticité ne change pas de façon notoire pour des pourcentages en particules de moins de 15 %. Les particules de noir de carbone diminuent de beaucoup l'allongement à la rupture du polymère, surtout le noir de pyrolyse (passe de 823 % pour le HDPE à 176% pour 5 %

de noir de pyrolyse). Ceci a été attribué par les auteurs à la présence d'impuretés dans le noir de pyrolyse.

Les agents de couplage silane n'ont pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques. L'amélioration des interactions entres les particules et le polymère avec le silane est cependant visible au niveau des résultats des analyses en rhéologie en mode oscillatoire (SAOS) pour les mélanges chargés à 20 %, notamment par la diminution du facteur d'amortissement *Tan δ=G''/G'*. Les interactions particules-polymère sont donc améliorées, il y a une meilleure dispersion et moins d'agglomérats. En revanche, ceci aura un impact important au niveau de la processabilité du composite.

Tableau 2.2 Propriétés mécaniques de composites HDPE-noir de carbone avec et sans traitement au silane A-174 (résultats issus de [98]).

Noir de carbone	Module	Contrainte max élastique (*Yield*)	Allongement à la rupture	Noir de carbone	Module	Contrainte max élastique (*Yield*)	Allongement à la rupture
% massique	MPa	MPa	%	% massique	MPa	MPa	%
HDPE pur							
0	787	20.3	823				
HPDE + noir commercial				**HDPE + noir de pyrolyse**			
5	968	21.5	469	5	900	21.2	180
10	1018	21.8	352	10	916	21.6	90
15	1044	22.6	534	15	1037	22.3	32
25	1469	26.3	112	25	1160	23.2	22
40	2030	30.4	59	40	1824	28.4	7
HDPE + noir commercial + silane A-174				**HDPE + noir de pyrolyse + silane A-174**			
5	1039	21.7	578	5	1027	20.9	108
10	1057	23	265	10	1072	21.5	85
15	1199	24.2	303	15	1137	22.3	50
25	1386	26.9	302	25	1441	22.9	17
40	1592	31.8	125	40	1946	26.8	8

Cette étude sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des composites à base de noir de pyrolyse de Pyrovac est une étude isolée qui n'a pas eu de suite. La fonctionnalisation des particules réalisée avec des silanes a montré une amélioration au niveau de la dispersion pour le noir commercial comme le noir de pyrolyse. Le noir de pyrolyse est donc un matériau potentiel pour un remplacement en partie ou en totalité du noir commercial dans des composites à matrice polyéthylène.

2.5 Le vieillissement chimique des polyoléfines

Le climat tropical est caractérisé par des températures très élevées (moyenne annuelle de 26°C) et une humidité relative entre 70-80 %. L'irradiation solaire est également très importante (710 kJ/cm^2), soit supérieure à celle de la Floride. Le **Tableau 2.3** donne un aperçu des conditions climatiques tropicales de la Guadeloupe. Des conditions aussi extrêmes auront un impact important au niveau de la durabilité des matériaux composites à matrice polymère.

Tableau 2.3 Conditions climatiques du climat tropical de Guadeloupe et comparaison avec les climats du sud de la France et de la Floride (USA). Données provenant de SEVAR.

Location	Irradiation (kJ/cm^2)	Température (°C)	Humidité (%)
Sud de la France	656	15.5	61
Floride	610	22.5	73
Guadeloupe	710	26.3	76

Étant donné que les polymères de type polyoléfine sont hydrophobes, ils sont donc peu sujets au gonflement cyclique et à l'absorption d'eau [105]. Leur vieillissement sera donc principalement lié à la température et surtout à l'irradiation.

Le vieillissement est une évolution lente des propriétés du matériau à partir d'un état de référence. La structure chimique et la composition du polymère et du composite peut être altérée de même que sa morphologie. Les deux catégories de vieillissement sont le vieillissement physique qui englobe les processus dans lesquels la structure chimique des macromolécules est préservée et le vieillissement chimique qui est une évolution de la structure chimique du polymère sous l'influence d'un environnement. La cible du vieillissement chimique est habituellement un petit groupe d'atomes qui subit une modification de sa structure. L'architecture de la macromolécule est modifiée soit par des coupures soit par des soudures. Il peut y avoir de la dépolymérisation, de la réticulation intramoléculaire (polymères insaturés) ou des coupures sélectives de liaisons intermoléculaires. Ces processus sont statistiques, c'est-à-dire aléatoirement répartis le long des chaînes de la macromolécule [106].

Les polyoléfines, dont le polyéthylène, sont des polymères semi-cristallins qui perdent rapidement leurs propriétés mécaniques lorsqu'exposées à la chaleur et/ou aux rayons UV. Les mécanismes de

dégradation de ces polymères ont été largement étudiés [94, 107-111] et impliquent au départ la formation de radicaux libres dus à une réaction de photolyse avec les chromophores présents dans le polymère. Ces radicaux, en présence d'oxygène réagissent ensuite avec les atomes d'hydrogène du polyéthylène et forment des produits d'oxydation. L'oxydation se passe dans les régions amorphes du polymère, les régions cristallines étant imperméables à l'oxygène et elle est contrôlée par la diffusion de l'oxygène [108, 112-114]. L'oxygène permet d'entretenir la réaction d'oxydation et de l'accélérer.

Les processus de vieillissement thermochimiques impliquent souvent une dépolymérisation. Le monomère s'élimine par évaporation et la perte de masse est directement proportionnelle à la vitesse de dépolymérisation. L'adsorption de moins d'une molécule d'oxygène toutes les 100 unités de répétition du polyéthylène sera accompagnée d'une réduction du poids moléculaire d'un facteur de 2 ou 3 [108]. Ceci entraîne une fragilisation du polymère et a un effet dramatique sur les propriétés mécaniques et la fracture. La cristallinité du polymère joue un rôle majeur dans le processus et un polymère fragilisé peut retrouver sa résistance par un remoulage.

La dégradation UV combine la photolyse et les réactions oxydatives. Dans une atmosphère inerte, c'est seulement un processus de photolyse, tandis que dans une atmosphère avec de l'air, le mécanisme d'oxydation le plus important est la photo-oxydation. Cette dégradation peut arriver seulement quand le polymère contient des chromophores qui absorbent les longueurs d'ondes du spectre solaire sur terre (> 290 nm); le type de chromophore est donc très important [94]. Le processus de dégradation par photo-oxydation débute par l'absorption d'un photon par la molécule de polymère. Après l'absorption, le polymère est dans un état d'excitation électronique. Le potentiel énergétique de la molécule excitée par photo-oxydation est beaucoup plus important que celui par thermochimie (400 kJ/mol par rapport à < 100 kJ/mol), ce qui explique que certains processus qui n'arrivent pas par thermodégradation apparaissent lors de la photodégradation [115].

La photo-oxydation a pour effet de provoquer des scissions moléculaires dans les régions amorphes du polymère et à des temps suffisamment longs, les parties coupées se réarrangent en phases cristallines; il y a augmentation de la cristallinité du polymère. La combinaison de la scission des liaisons inter-cristallines et de la concentration de contrainte à la surface des craquelures conduit à la propagation des fissures, qui est le mécanisme dominant de dégradation du polymère [115, 116].

La sensibilité à l'oxydation d'une polyoléfine dépend de sa vitesse d'arrachement de l'hydrogène durant la phase de propagation. Un polymère qui présente plus de chaînes courtes aura plus de sites disponibles pour le vieillissement [117, 118]. La masse molaire et la structure du polymère ont donc un impact sur le vieillissement. Un polymère de masse molaire élevée sera plus stable et résistera mieux à l'oxydation. De même, le degré de ramifications joue également un rôle important au niveau de la stabilité thermique des polyoléfines.

De manière générale, la photo et la thermo-oxydation donnent les mêmes produits de dégradation sauf en ce qui concerne les insaturations qui sont formées seulement lors des processus photochimiques [111].

Plusieurs additifs peuvent être ajoutés aux polyoléfines pour améliorer leur durabilité, ces additifs sont typiquement classés en trois catégories : les stabilisants, les antioxydants et les charges minérales. Les stabilisants thermiques permettent de limiter la dégradation du polymère lors de sa mise en œuvre. Des antioxydants limitent la dégradation oxydative et augmentent la durabilité du matériau. Il y a les antioxydants primaires qui interviennent à l'étape de propagation des radicaux et les antioxydants secondaires qui décomposent les hydroperoxydes en produits inactifs.

Parmi les antioxydants primaires, les plus performants pour les polyoléfines sont les HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*). Ils piègent les radicaux libres tout au long de la réaction d'oxydation en agissant comme extincteurs sur les complexes de transfert de charge (CTC) du polymère, ce dès l'initiation de la réaction d'oxydation [118-120]. Les HALS génèrent des radicaux nitroxyde qui consomment les radicaux libres, selon un processus appelé cycle de Denisov [120-122]. Les charges minérales comme le noir de carbone jouent principalement un rôle d'absorbeur des UV. Le rôle du noir de carbone au niveau de la protection UV du HDPE sera détaillé à la section 2.5.3.

2.5.1 Les mécanismes du vieillissement oxydatif du polyéthylène

Les polyoléfines, comme le polyéthylène, n'absorbent pas directement la lumière du soleil. Leur structure moléculaire composées d'hydrocarbone, n'absorbe pas les longueurs d'onde de la lumière UV (> 290 nm). Il faut donc que cette absorption soit due à la présence de d'autres espèces dans leur composition [123]. Ces espèces, appelées chromophores, peuvent provenir de différentes sources externes ou internes: des impuretés dans la chaîne de la macromolécule liée à l'entreposage

ou la mise en forme, des impuretés externes de polymérisation comme des résidus de catalyseur ou des additifs, des parties intrinsèques à la structure moléculaire du polymère ou des complexes de transfert de charge (CTC) entre l'oxygène et la chaîne du polymère [94, 109, 123].

La **Figure 2.8** illustre les réactions chimiques des différentes étapes du mécanisme du vieillissement oxydatif : l'amorçage, la propagation et les ramifications et la terminaison [94, 95, 110, 115, 124, 125].

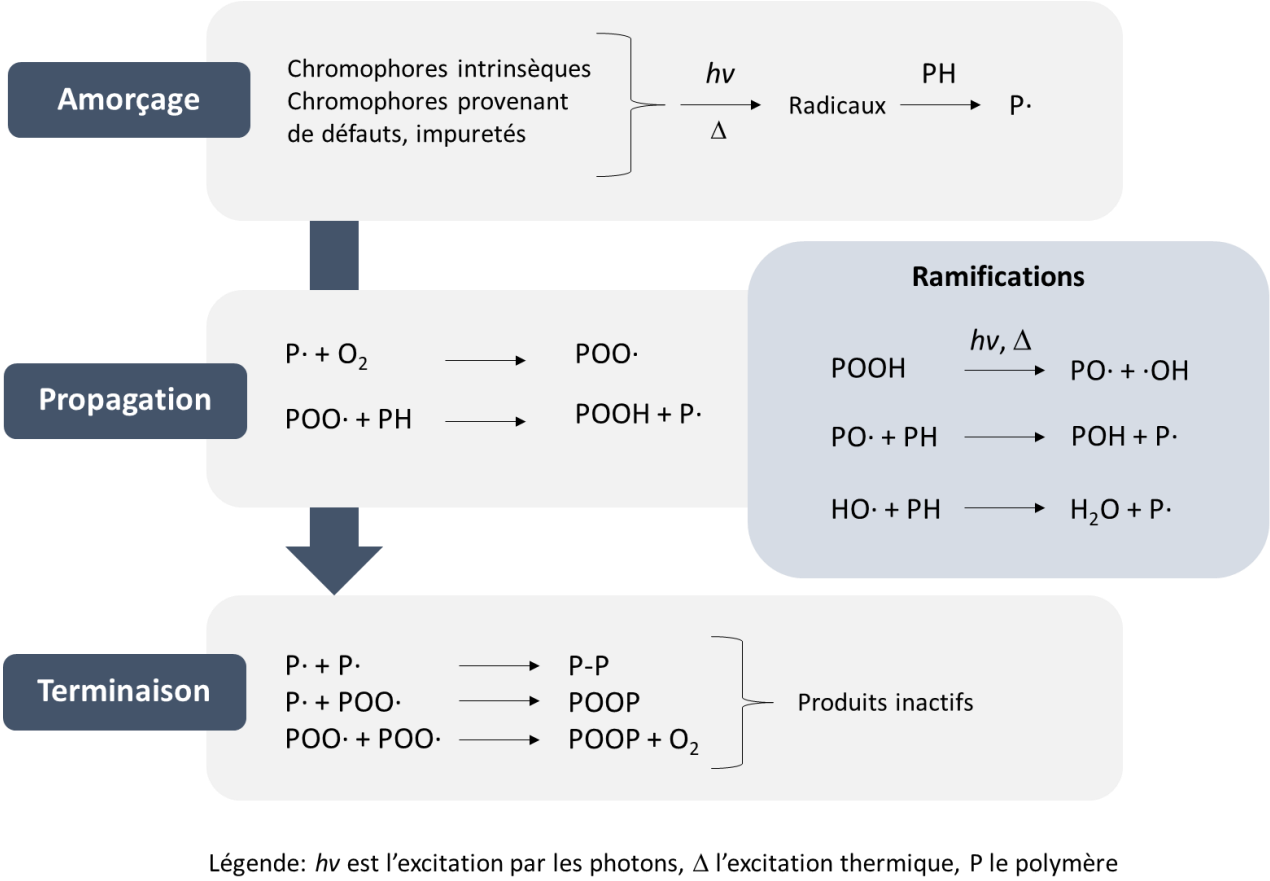


Figure 2.8 Mécanismes du vieillissement oxydatif et photo-oxydatif dans les polyoléfines. Réactions chimiques issues de plusieurs sources [94, 95, 110, 115, 124, 125].

Amorçage :

L'amorçage du processus d'oxydation débute par l'absorption d'un photon par un des chromophores de la macromolécule; le polymère est alors dans un état d'excitation électronique et il y a formation de radicaux et radicaux alkyl (P·) [94, 95, 115].

Propagation et ramifications :

Durant la propagation, les radicaux formés durant l'amorçage réagissent avec l'oxygène et forment des radicaux intermédiaires peroxydes (POO·). Suite à l'abstraction d'un hydrogène d'un des atomes de carbone secondaire de la chaîne de la macromolécule (PH), il y a formation d'un hydroperoxyde (POOH). Les hydroperoxydes sont les initiateurs les plus importants dans le processus de photo-oxydation; la plupart des produits d'oxydation des polyoléfines sont le résultat de la décomposition d'hydroperoxydes [110, 124]. Les hydroperoxydes sont extrêmement photo-labiles et se décomposent rapidement en radicaux alkoxy et alcool comme illustré à la **Figure 2.9**. Les radicaux alkoxy (PO·) et alcool (·OH) vont arracher un hydrogène de la macromolécule, initiant une réaction en boucle. La réaction de photolyse des hydroperoxydes conduit également à la formation de groupes carbonyles (C=O) durant la scission bêta [124].

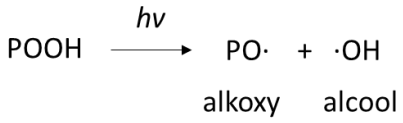


Figure 2.9 Photolyse des hydroperoxydes.

Les trois espèces réactives de l'étape de propagation sont : le radical du polymère (P·), le radical peroxyle (POO·) et l'hydroperoxyde (POOH). La réaction d'oxydation s'autoaccélère dans une boucle fermée selon le mécanisme illustré à la **Figure 2.10**. Selon les espèces et les conditions (ramifications, scissions de chaînes), différentes produits se forment.

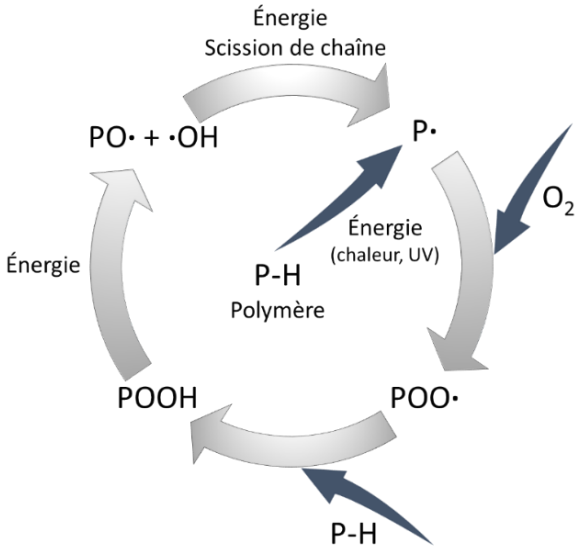


Figure 2.10 Schéma du cycle de photo-oxydation [124]. Reproduction avec autorisation.

Terminaison :

Les réactions de terminaison sont bimoléculaires et dépendent des radicaux présents. Les radicaux se combinent en des espèces inactives comme illustré à la **Figure 2.8**.

Photolyse des cétones :

Un autre mécanisme qui contribue fortement à la photodégradation des polymères durant l'étape de propagation et ramifications est la photolyse des cétones (C=O). Elle s'effectue à partir de radicaux alkoxy tertiaires selon deux réactions : Norrish I et Norrish II [95, 113, 114, 124]. Ces mécanismes sont illustrés à la **Figure 2.11**. Avec le mécanisme Norrish I, les radicaux libres attaquent le polyoléfine et la terminaison de la réaction de dégradation se fait soit par la réticulation soit par les scissions de chaînes. Avec le mécanisme Norrish de type II, des groupes vinyles et carbonyles sont produits lors de la terminaison et il y a scissions de chaînes [113, 124]. Les carbonyles peuvent aussi continuer à se dégrader.

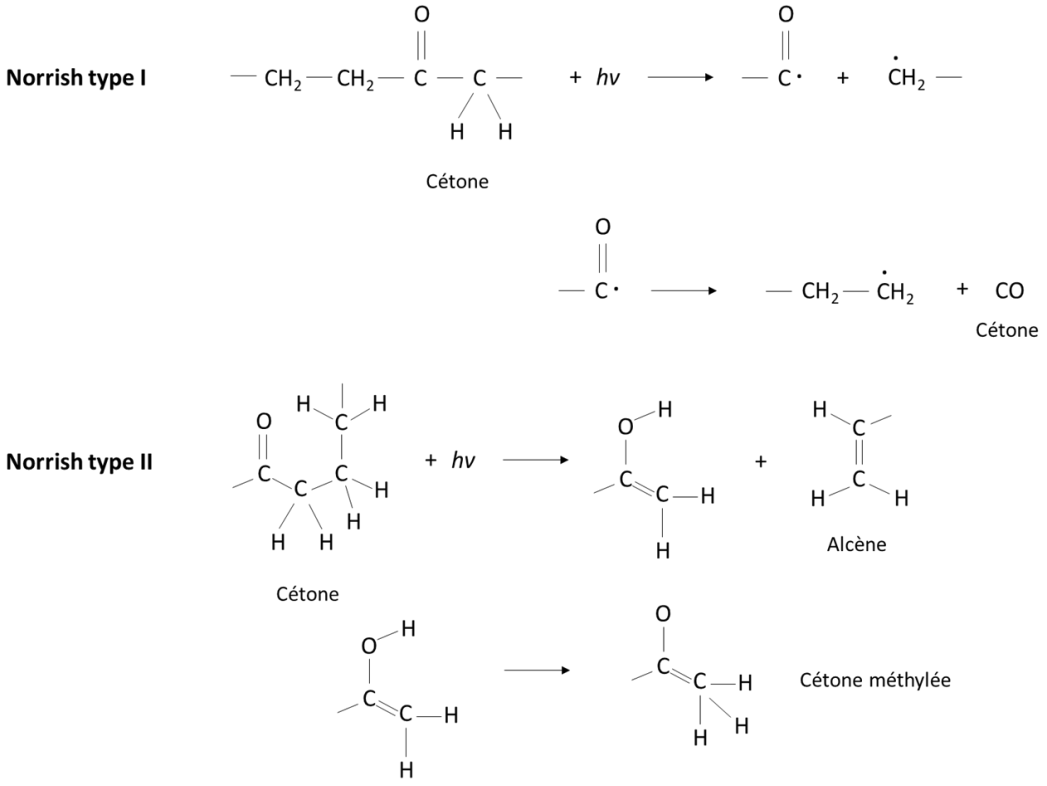


Figure 2.11 Photolyse des cétones : mécanismes de Norrish type I et Norrish type II. Réactions chimiques issues de plusieurs sources [95, 113, 114, 124].

Les trois produits principaux résultant de la photodégradation du polyéthylène sont les cétones, les acides carboxyliques et les vinyles [113]. Environ 80% des produits finaux du polyéthylène seraient formés via des processus de type cage [110]; les radicaux sont encerclés par les chaînes de la macromolécule, entrent en collision et se recombinent entre eux.

Dans le cas de la photodégradation, la réaction peut se faire par scission de chaîne ou par réticulation. La scission de chaîne diminue le poids moléculaire du polymère et les ramifications l'augmente. Si le mécanisme de photo-oxydation prédominant est la scission de chaînes, il y aura formation de groupements carbonyle et vinyle ainsi qu'une augmentation de la cristallinité. La scission engendre la création de chaînes plus courtes et plus mobiles et donc plus faciles à cristalliser. En revanche si le mécanisme prédominant est la réticulation, cela n'affectera pas la cristallinité [113].

Certaines études [113, 126] rapportent que pour le polyéthylène il semblerait que ce soit le mécanisme de scission des chaînes qui prédomine la réaction de dégradation. Cependant la structure de la chaîne du polyoléfine est décisive au niveau du mécanisme et de la manière dont le radical alkyl intermédiaire sera formé: réticulation ou scission [108]. Dans le cas du HDPE, le radical secondaire alkyl est suffisamment stable pour que la réticulation soit favorisée [108].

2.5.2 Les méthodes de détection et de caractérisation du vieillissement

Plusieurs techniques permettent de détecter et analyser les changements survenant dans le polymère durant le vieillissement : thermogravimétrie [117], spectroscopie infrarouge, ESR (spectroscopie de résonance de spin électronique, XPS (spectroscopie de photoélectrons X) ou chemiluminescence (CL) [95, 117, 127, 128]. Les analyses thermiques, comme la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), permettent de visualiser les changements modifiant la cristallinité du polymère [129-131] ou évaluer la résistance à l'oxydation du polymère OIT (temps d'induction oxydative) [120, 132]. Les modifications du poids moléculaire de la macromolécule peuvent être détectées par GPC (chromatographie par perméation de gel) ou SEC (chromatographie d'exclusion stérique). Les propriétés mécaniques du polymère sont particulièrement affectées par le vieillissement photo-oxydatif, surtout en ce qui concerne l'allongement à la rupture. Le type de fracture peut totalement changer et le polymère peut passer d'un comportement ductile à fragile à long terme [126]. A un certain stade du vieillissement, il y a également des évolutions morphologiques comme un changement de couleur ou l'apparition de craquelures [112, 133, 134].

2.5.2.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) est une technique très utilisée pour identifier les molécules et les liaisons qui composent le polymère. La zone de détection pour ces matériaux se situe entre 4000 et 500 cm^{-1} de nombre d'onde. Lors du vieillissement, les modifications chimiques peuvent aisément être visualisées par des analyses du spectre infrarouge du polymère avec la formation d'hydroperoxydes (3100-3700 cm^{-1}), de groupes carbonyles (1600-1900 cm^{-1}) et de groupes insaturés (800-1000 cm^{-1}) [95, 116]. Les analyses en réflexion totale atténuée (ATR) permettent de détecter des changements au niveau de la surface des matériaux jusqu'à une profondeur de quelques microns [120, 135]. En changeant le cristal lors des analyses FTIR-ATR, Gulmine et al. [120] ont obtenu des profils d'oxydation jusqu'à des profondeurs de 1.2 μm pour le polyéthylène. Cette technique d'analyse a le net avantage d'être non destructive. Le défi dans les analyses infrarouge est la séparation des vibrations des différentes bandes des molécules et liaisons des groupes liés au vieillissement.

2.5.2.2 Analyses thermiques

Les analyses thermiques comme la calorimétrie à balayage différentiel (DSC) permet de déterminer certains changement pouvant subvenir durant le vieillissement dans les polymères comme la température de transition vitreuse T_g, ou au niveau de l'endotherme de fusion (température de fusion, cristallinité) [130, 131]. Comme la plupart des polyoléfines ont une T_g négative (autour de -100°C pour le HDPE), donc en dessous des limites de mesure de plusieurs appareils, ce sont plutôt les changements au niveau de la fusion qui sont étudiés. L'historique thermique du polymère a un impact sur les valeurs mesurées.

2.5.2.3 Analyses mécaniques multi-échelles

Le vieillissement conduit à une fragilisation du matériau et a un effet dramatique sur les propriétés mécaniques et la fracture; un polymère exposé aux UV pendant une longue période peut ainsi passer d'un comportement ductile à fragile [126]. Il y aura réduction de la contrainte du seuil élastique et surtout une diminution de l'allongement à la rupture [115, 116, 126].

L'étude du vieillissement est complexe du fait que la distribution de la dégradation dans le matériau est hétérogène, en particulier dans les échantillons épais [115, 128]; le polymère adopte une structure de type noyau-coque à l'échelle macroscopique [126]. Cet élément a été observé par

Yakimets et al. [115] lors d'une étude portant sur des échantillons épais de polypropylène ayant subi de la photo-oxydation. Les surfaces de ces échantillons avaient un comportement fragile durant l'oxydation, différent de celui de la masse qui reste ductile. Les surfaces subissent une chimie-cristallisation et le nombre de scissions dans la phase amorphe devient alors très important, enclenchant un processus de réarrangement des chaînes moléculaires et l'apparition de craquelures. Ces fissures se propagent ensuite dans la masse de l'échantillon depuis les surfaces. Finalement, il y a une période de stabilisation où il n'y a plus de génération de craquelures.

Bien que les effets du vieillissement se voient au niveau des performances mécaniques du matériau, ces changements sont souvent visibles à long terme. En effet, les tests mécaniques conventionnels comme les essais de traction ou les analyses DMA (*Dynamical Mechanical Analyser*) traduisent les propriétés de la totalité de l'échantillon, la masse et les surfaces. De ce fait, seuls les échantillons présentant une dégradation très avancée montrent des différences importantes au niveau du module d'Young et des propriétés à la rupture (contrainte, élongation). Certaines techniques permettent cependant de caractériser les propriétés mécaniques associées au vieillissement à petite échelle, comme la nanoindentation [134, 136]. La sensibilité de cette technique permet de détecter des changements liés au vieillissement dans le matériau avant même qu'il y ait apparition de craquelures en surface. Le module élastique à l'échelle nanométrique augmente avec le développement de contraintes résiduelles [134]. Avec l'irradiation UV, il y a plus de réticulations dans la chaîne de la macromolécule, ce qui augmente la dureté et donc le module élastique [136].

2.5.3 L'impact du noir de carbone sur le vieillissement du polyéthylène

Les premières études sur le rôle antioxydant du noir de carbone ont été réalisées dans les années 1950 [137], notamment par Hawkins et al. [138, 139]. Leurs études portaient sur les composites polyéthylène-noir de carbone utilisés pour les gaines des câbles téléphoniques. Le noir de carbone est une solution efficace et économique pour prévenir la photodégradation du polyéthylène [93]. C'est un stabilisant UV et il fonctionne comme un écran physique, absorbeur de photons, piégeant les radicaux libres au-travers desquels les réactions photo-oxydantes se propagent, agissant comme un antioxydant [116, 138, 140-142]. L'effet stabilisant du noir de carbone, en plus d'absorber les photons, pourrait s'étendre à la réduction des scissions liées aux réactions Norrish type II issues de la photolyse des cétones [116].

L'efficacité du noir de carbone contre la dégradation oxydative a été largement étudiée et documentée, notamment par des essais de vieillissement artificiels et naturels [96, 143, 144]. Toutefois, il peut arriver que le noir de carbone agisse de façon contraire comme un pro-oxydant, tel que rapporté par Horrocks et al. dans le cadre d'une étude sur des rubans de polypropylène [142]. Ceci serait lié à la concentration des groupes oxygénés à la surface des particules de noir de carbone qui absorberaient les antioxydants déjà présents dans le polymère ou par des réactions thermo-oxydatives à la surface des particules. Le noir de carbone agirait alors comme un catalyseur dans la réaction de décomposition des peroxydes et la formation des radicaux libres, accélérant l'oxydation. Dans le cadre d'une étude combinant l'utilisation de noir de carbone et d'antioxydants de type HALS, Haillant et Lemaire [122] ont observé que la protection apportée par le noir de carbone était surtout en profondeur, dans la masse du matériau.

La réaction d'oxydation du nanocomposite polyéthylène-noir de carbone dépendra du type de noir de carbone (contenu volatil, chimie de surface), mais également de sa morphologie, de la taille de ses particules, de leur concentration ainsi que sa dispersion dans la matrice polymère [96, 137, 140, 143-145]. Plusieurs études ont démontré que plus les particules sont petites et meilleure est la protection UV, la taille optimum étant de 20 nm et la concentration entre 2 et 3 % massique [93, 96, 97, 116, 143]. La structure des particules (agrégats) exercera également une influence sur la dispersion et donc sur la qualité de protection UV; un niveau trop important n'est pas nécessairement souhaitable. Également si les particules sont trop fines, elles auront tendance à s'agglomérer. La chute des propriétés physiques du nanocomposite lors du vieillissement dépend directement du degré de dispersion des particules de noir de carbone dans la matrice [93, 96].

Le noir de carbone peut limiter l'évolution de la cristallinité lors du vieillissement UV. Une étude portant sur des films de LLDPE (*Linear Low Density Polyethylene*) contenant 1.5-3.5 % de noir de carbone (taille de particules 17-60 nm) montre que les films composite ont une cristallinité qui augmente peu comparativement aux films vierges et qu'elle atteint rapidement un plateau de stabilisation [116]. Le noir de carbone agirait comme un agent de nucléation et interférerait dans la croissance du cristal jusqu'à l'atteinte d'un équilibre. Les agents de nucléation réduisent la cristallinité initiale du polymère étant donné qu'ils réduisent la mobilité des chaînes [146]. Les particules de noir de carbone encombrent le polymère, diminuent le volume libre et empêchent les chaînes de bouger et de s'ordonner en cristal. La taille nanométrique et la dispersion des particules exercent une influence sur l'efficacité de l'agent de germination.

CHAPITRE 3 MATÉRIAUX ET MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériaux

Plusieurs matériaux ont été étudiés dans ce projet de recherche, notamment, les noirs de carbone recyclés avec et sans fonctionnalisation ont été comparés avec différents noirs de carbone commerciaux. Un noir de carbone commercial de spécialité largement utilisé en tuyauterie extérieure a été utilisé comme référence pour comparer les performances du composite thermoplastique formulé. Également, des noirs de carbone commerciaux d'élastomère typiquement utilisés dans la composition des pneus ont été étudiés et comparés au noir de carbone recyclé par pyrolyse, qui est constitué d'un mélange de ces noirs d'élastomères. Les matériaux qui ont été utilisés dans ce travail ainsi que leur nomenclature sont détaillés au **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 Matériaux utilisés, provenance et nomenclature

Matériau et provenance	Nomenclature
Matrice polymère - polyéthylène haute densité:	
DOW™ DMDA-8904 NT 7	**HDPEref**
Noir de carbone commercial de référence - application tuyauterie:	
Elftex® P100 de Cabot Corporation	**CBc_EP100**
Noirs de carbone commerciaux d'élastomères - application pneumatique:	
Continex™ N330 de Continental Carbon®	**CBc_N330**
Continex™ N660 de Continental Carbon®	**CBc_N660**
Noirs de pyrolyse:	
Noir de pyrolyse de Pyrovac, procédé JT-1	
• Noir de pyrolyse non fonctionnalisé	**rCB_NF**
• Noir de pyrolyse fonctionnalisé	**rCB_F370**
Fonctionnalisation gazeuse sous air à 370°C	

La matrice polymère thermoplastique de référence est un homopolymère polyéthylène haute densité de poids moléculaire moyen ayant un indice de fluidité (MFI – *Melt Flow Index*) de 4.4 g/10 min de chez Dow Chemical. Ce HDPE a été choisi en tenant compte du fait que les particules de noir de carbone qui seront ajoutées vont diminuer la fluidité de la matrice et que le composite

doit rester injectable. Ses caractéristiques techniques provenant du manufacturier, sont résumées au **Tableau 3.2**.

Le noir de carbone de pyrolyse (ou noir pyrolytique) vient d'une fabrication à l'échelle industrielle de la société Pyrovac [18]. Ce procédé de pyrolyse est en continu et l'échantillon de noir de pyrolyse est représentatif de la variabilité de l'intrant, les pneus usés de différentes marques et de différents véhicules (automobile, camion, tracteur) et de différentes saisons (été, hiver). Ce noir de carbone de pyrolyse n'a subi aucune modification chimique et est donc le résultat brut du processus de décomposition du caoutchouc des pneus par pyrolyse sous vide. Il est appelé noir de pyrolyse non fonctionnalisé rCB_NF, le terme rCB se rapportant à *Recycled* (ou *Recovered*) *Carbon Black* et le terme NF pour non fonctionnalisé (*Non Functionnalized*). Ses caractéristiques sont résumées au **Tableau 3.3**. Le noir de pyrolyse est composé majoritairement de carbone (81.4 %) ainsi que cendres (15.7 %) et de matériaux volatils (2.9 %).

Le noir de pyrolyse fonctionnalisé utilisé dans la fabrication composite rCB_F370 a été fourni par l'équipe de recherche de l'université Laval, dirigée par le professeur Serge Kaliaguine. Cette appellation indique que le noir de pyrolyse rCB_NF a subi un processus de fonctionnalisation douce sous air à une température de 370°C [147], ce qui a permis d'augmenter son activité de surface par le greffage de groupements acides. Une oxydation par voie gazeuse introduit une concentration de groupes hydroxyle et carbonyle. Les groupes oxygénés en surface du noir de carbone augmente la capacité de protection aux UV du nanocomposite, le rendant plus antioxydant [116].

Tableau 3.2 Caractéristiques de la matrice polymère HDPE.

Nom et provenance:		**DOW™ DMDA-8904 NT 7**	
Nom du procédé de fabrication:		**Procédé Unipol™**	
Nom générique		HDPE homopolymère	
Utilisation recommandée		Moulage par injection	
Contient un stabilisant thermique/ UV		oui	
Propriétés physiques et thermiques:			
Densité	ASTM D792	0.952	g/cm^3
Indice de fluidité à chaud (MFI) - 190°C/ 2.16 kg	ASTM D1238	4.4	g/10 min
Point de fusion (DSC)	Dow	131	°C
Point de cristallisation au pic (DSC)	Dow	119	°C
Température de déflection sous charge - 0.45 MPa	ASTM D648	72.2	°C
Point de ramollissement Vicat	ASTM D1525	129	°C
Propriétés mécaniques - plaque moulée par compression:			
Module en flexion - 2% sécante	ASTM D790B	1100	MPa
Tension au seuil d'écoulement	ASTM D638	26.9	MPa
Tension à la rupture	ASTM D638	31	MPa
Élongation au seuil d'écoulement	ASTM D638	9	%
Élongation à la rupture	ASTM D638	1200	%
Extrusion:			
Tempéturature du mélange fondu		274	°C

Ces données sont issues de la fiche technique.

Tableau 3.3 Caractéristiques du noir de carbone de pyrolyse non fonctionnalisé rCB_NF de Pyrovac Inc. (données issues de [18]).

Procédé JT-1 de Pyrovac, capacité de 3 tonnes/heure		
Conditions de pyrolyse:		
Température (°C)	530	
Pression (kPa)	15-20	
Débit (kg/h)	540	
Rendement pyrolytique (%):		
Huiles pyrolytiques	< 50.7	
Noir de pyrolyse	> 30.0	
Gaz	19.3	
Total	100	
Analyse de surface et structure:		
Aire de surface B.E.T. [1] (m^2/g)	77.3	ASTM D4820
Structure DBP (OAN) [2] ($cm^3/100g$)	95	ASTM D2414
Composition et analyse élémentaire (wt.%):		
Composition:		
Matériaux volatils	2.9	
Carbone fixé	81.4	
Cendres	15.7	
Analyse élémentaire:		
Carbone	95	
Hydrogène	0.6	
Azote	0.6	
Soufre	3.8	

[1] *B.E.T: théorie de Brunauer, Emmett & Teller des gaz multicouches. Comportement d'adsorption à l'aide de déterminations multipoints*

[1] *DBP: phatalate de dibutyle / OAN: Indice d'absorption d'huile*

Le noir commercial Elftex P100 de Cabot Corporation a été choisi comme comparatif. Il s'agit d'un noir de carbone de spécialité destiné particulièrement pour des applications en tuyauterie avec des matrices HDPE. Il a un taux d'humidité plus bas que les noirs de carbone courants et a une distribution de taille de particules étroite. Ses caractéristiques issues des données techniques du manufacturier sont résumées au **Tableau 3.4**. Également, deux noirs commerciaux utilisés dans la fabrication courante des pneus ont été utilisés à titre comparatifs : le noir ASTM N330, utilisé pour

la bande de roulement et le noir ASTM N660 utilisé dans les flancs des pneus. Ils proviennent de la société Continental Carbon et leurs caractéristiques sont résumées au **Tableau 3.5**.

Tableau 3.4 Caractéristiques du noir de carbone CBc_EP100 utilisé comme comparatif.

Elftex® P100 de Cabot Corporation			
Noir de carbone de spécialité			
Aire de surface (indice d'iode)	79	mg/g	ASTM D1510
Structure DBP (OAN) [1]	104	$cm^3/100\ g$	ASTM D2414
Niveau d'humidité (à 125°C)	< 1.0	%	ASTM D1509
Résidu de tamisage 325 mesh	< 20	ppm	ASTM D1514
Cendres	< 0.1	%	ASTM D1506
Soufre total	< 0.1	%	ASTM D1619
Taille des particules	< 25	nm	ASTM D3849
Toluène extrait	< 0.03	%	ASTM D4527

Ces données sont issues de la fiche technique.

[1] *DBP: phatalate de dibutyle / OAN: Indice d'absorption d'huile*

Tableau 3.5 Caractéristiques des noirs de carbone élastomère commerciaux CBc_N330 et CBc_N660.

Continex™ de Continental Carbon®				
Noir d'élastomère (renforcement des pneumatiques)				
	N330	**N660**		
Teinte	104	-	%	ASTM D3265
Aire de surface (indice d'iode)	82	36	mg/g	ASTM D1510
Structure DBP (OAN) [1]	102	90	$cm^3/100\ g$	ASTM D2414
Niveau d'humidité (à 125°C)	1	1	%	ASTM D1509
Résidu de tamisage 325 mesh	< 300	< 200	ppm	ASTM D1514
Densité d'écoulement (granulation)	376.4	424.5	kg/m^3	ASTM D1513
Contenu en fines - sac	5	5	%	ASTM D1508
Contenu en fines - en vrac	3	3	%	ASTM D1508

Ces données sont issues des fiches techniques.

[1] *DBP: phatalate de dibutyle / OAN: Indice d'absorption d'huile*

3.2 Méthodologie de recherche

La **Figure 3.1** montre la méthodologie de recherche qui a été utilisée dans le cadre du projet de thèse, qui est divisée selon les 6 axes illustrés par un code de couleur. Cette méthodologie permet de répondre aux 4 objectifs spécifiques (OBJ 1-4) du projet de thèse définis au Chapitre 1 : l'amélioration de la dispersion (objectif 1), la fabrication de pièces composites de qualité (objectif 2), le vieillissement des composites (objectif 3) et l'étude de l'impact du noir de carbone recyclé sur la durabilité du composite à multi-échelles (objectif 4).

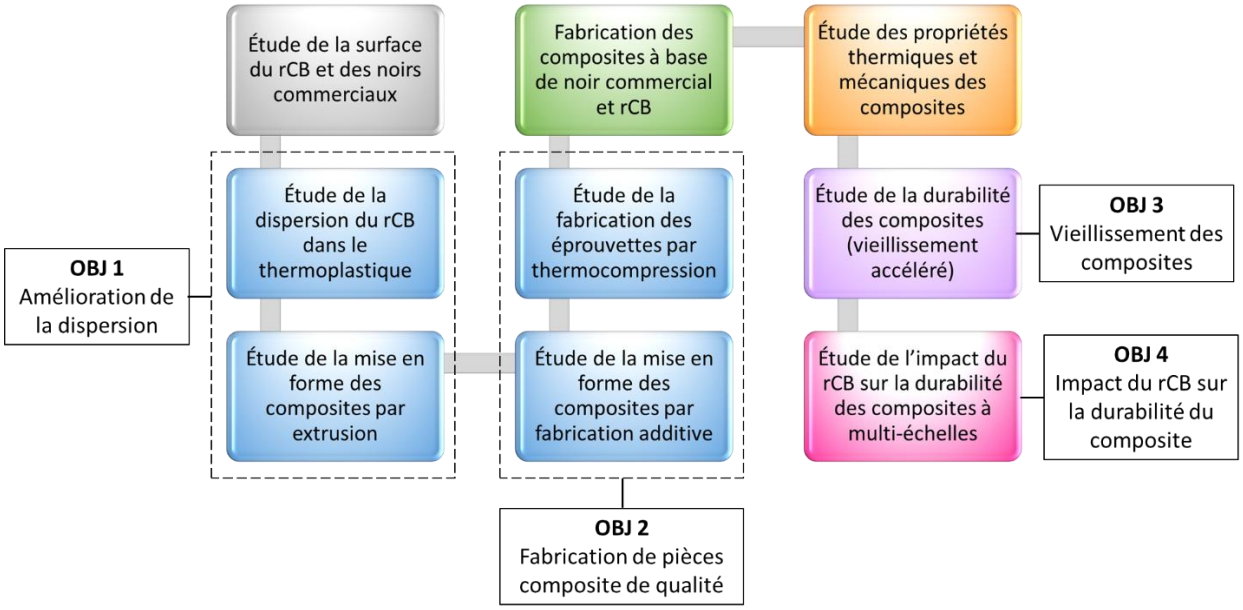


Figure 3.1 Schéma global de la méthodologie de recherche utilisée.

La première étape (case grise) a concerné l'étude les particules de noir de carbone au niveau de leur morphologie et de leur structure. Des comparatifs ont été faits entre le noir de carbone recyclé de la pyrolyse et des noirs commerciaux.

Par la suite différentes études (cases bleues) ont été réalisées afin de déterminer les paramètres de mélange particules-matrice thermoplastique, le but étant d'améliorer la dispersion (objectif 1) pour obtenir un composite de qualité (objectif 2). Les premières dispersions du noir de carbone recyclé rCB dans le polymère HDPE ont été étudiées en utilisant un petit mélangeur interne de type Brabender. Des améliorations ont été apportées au niveau de la dispersion des particules dans le thermoplastique (le *compounding*), notamment en modifiant la granulométrie du rCB par broyage, en optimisant les paramètres de mélange (température, temps de mélange, cisaillement) ainsi qu'en

étudiant l'impact thermique des paramètres de *compounding* sur le polymère (cristallinité, dégradation thermique). Ensuite les paramètres de mise en forme des composites ont été optimisés au niveau des deux équipements utilisées : l'extrudeuse et l'imprimante 3D (fabrication additive). La fabrication des éprouvettes tests par thermocompression a également été optimisée de manière à obtenir des échantillons homogènes (objectif 2).

La fabrication proprement dite des pièces composites par extrusion et impression 3D a été réalisée (case verte) à partir des paramètres optimisés. Différents composites ont été produits à base de noir de carbone commercial, noir de carbone de pyrolyse non fonctionnalisé et noir de carbone de pyrolyse fonctionnalisé. Deux pourcentages ont été étudiés : 3 % et 6 % massique. Les composites fabriqués à base de noir de carbone ont ensuite été caractérisés au niveau de leurs performances thermiques et mécaniques (case orange), pour les deux types de fabrications expérimentées : l'extrusion et la fabrication additive. Ces caractérisations ciblent l'objectif 2.

Les composites ont ensuite été évalués au niveau de leur résistance aux UV, à la température et à l'humidité (case violette), ce qui a permis de répondre à l'objectif 3. Les propriétés des composites vieillis à macro et à nano-échelle ont été étudiées (case rose) afin de comprendre le rôle du noir de carbone dans le vieillissement UV du polymère et évaluer la performance du noir de carbone recyclé par pyrolyse (objectif 4).

3.3 Méthodes de fabrication et d'analyse

Plusieurs méthodes de fabrication ont été utilisées, développées ou adaptées, dans le cadre de ce projet de recherche, selon que le but soit la réalisation de plaques pour l'étude de durabilité ou la réalisation de filaments pour la fabrication additive. Tous les processus de fabrication ont été optimisés et le détail de ces optimisations ainsi que les résultats sont présentés au Chapitre 4.

Dans cette section, portant sur les méthodes de fabrication et d'analyse, une chronologie des fabrications composites réalisées dans le cadre des travaux de recherche ainsi que les différents matériaux composites fabriqués sont tout d'abord présentés. Par la suite, les différents équipements de fabrication des composites sont décrits ainsi que la méthode utilisée pour le vieillissement accéléré. Finalement les appareils et méthodes de caractérisation sont détaillés.

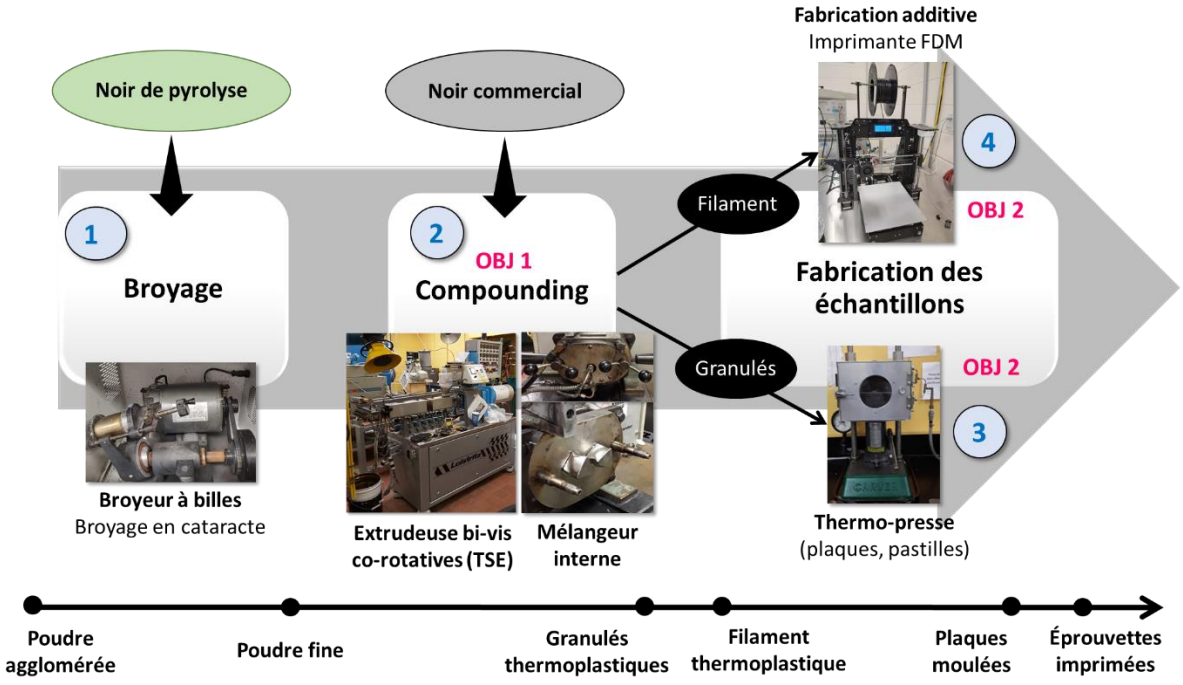


Figure 3.2 Schéma global illustrant les différences fabrications composites et leur chronologie.

La **Figure 3.2** résume la fabrication composite ainsi que la chronologie :

1. Le noir de pyrolyse, issu de la décomposition des pneus, se présente sous forme d'agglomérats. Ces agglomérats sont dus à la présence de résidus carbonés suite au processus de décomposition par pyrolyse. Le noir de pyrolyse a donc dû être broyé avant de pouvoir être incorporé dans la matrice polymère HDPE. Les analyses détaillées ainsi que l'optimisation du processus de désagglomération par broyage sont présentés au Chapitre 4. Le noir commercial est présent sous la forme de particules nanométriques. La poudre commerciale est fournie sous une forme densifiée pour faciliter sa manipulation et limiter les fumées liées à la taille nanométrique des particules. La poudre densifiée est friable par simple toucher.

2. La dispersion des particules de noir de carbone, appelée le *compounding*, a été réalisée dans un mélangeur interne (Brabender) pour les tout premiers mélanges puis en extrusion. Les mélanges au Brabender ont permis de comprendre à petite échelle l'impact des particules et des paramètres de mélange sur le composite final obtenu. Par la suite, toutes les fabrications de composites ont été réalisées en extrusion : des granulés composites sont fabriqués ainsi que du filament pour la fabrication additive (impression 3D).

3. Des plaques composites ont été produites par la thermo-compression avec les granulés provenant de l'extrusion. Elles ont par la suite été découpées en éprouvettes, à l'aide d'une presse hydraulique, pour les différentes caractérisations.
4. Le filament produit par extrusion a été utilisé pour la fabrication additive de pièces composites aux dimensions requises pour les caractérisations (barres, éprouvettes).

Le **Tableau 3.6** détaille différentes fabrications et caractérisations qui ont été réalisées dans le cadre de ce projet. Les fabrications des matériaux composites sont mises en évidence en bleu dans le tableau et les caractérisations qui sont associées sont en noir. Les études de durabilité ont été réalisées à partir des plaques faites à partir des granulés extrudés et thermocompressés. La nomenclature des composites est également définie, la lettre C désigne le noir commercial, la lettre R le noir de pyrolyse et lettre F le noir de pyrolyse fonctionnalisé. Le chiffre qui suit ces lettres correspond au pourcentage massique de noir de carbone utilisé.

Tableau 3.6 Liste des caractéristations réalisées en lien avec les fabrications composites et nomenclature des matériaux composites.

Matériau	Nomenclature	Microscopie (MEB, MET)	Granulométrie laser	Caractérisation éch. non vieillis										Caractérisation éch. vieillis					FDM		
				Brabender (premiers mélanges)	Extrusion + thermocompression	Rhéologie	DSC	IR	Topographie	DMA flexion	DMA traction	Traction	Nanoindentation	Études de durabilité	Topographie	IR	DMA - traction	Nanoindentation	Fabrication additive	DMA flexion	Traction
Matières premières																					
Noir de pyrolyse (brut et broyé)	rCB_NF	X	X	-	-									-					-	-	-
Noir benchmark EP100	CBc_EP100	X		-	-									-					-	-	-
Noir N330	CBc_N330	X		-	-									-					-	-	-
Noir N660	CBc_N660	X		-	-									-					-	-	-
HDPE de chez Dow	HDPEref	-	-	-	-	X	X			X				-					-	-	-
Matériaux issus du compounding																					
HDPE extrudé	HDPext ou HDPE	-	-		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X
Composite 3% CBc_EP100	C3	-	-	X	X	X	X			X	X	X							X	X	X
Composite 6% CBc_EP100	C6	-	-		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Composite 3% rCB_NF	R3	-	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Composite 6% rCB_NF	R6	-	-		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			
Composite 10% rCB_NF	R10	-	-	X		X															
Composite 3% rCB_F730	F3	-	-		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Objectifs spécifiques atteints				**1**	**1,2**	**1**	**1,2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**2**	**3,4**	**3,4**	**3,4**	**3,4**	**3,4**	**2**	**2**	**2**

3.3.1 Équipements de fabrication

3.3.1.1 Broyage

La poudre de noir de pyrolyse a été broyée à l'aide d'un mélangeur à billes planétaire Spex/Mixer Mill 8000M. Des billes de broyage d'oxyde de zirconium ZrO_2 (Y_3O_3) de 10 mm et 5 mm ont été utilisées. Ces billes proviennent de Laval Lab et ont une taille des grains inférieure à 0.5 µm. Le broyage est réalisée par une vibration du contenant qui s'ajoute à un broyage en cataracte. La **Figure 3.3**. montre le broyeur et la chambre de mélange (**Figure 3.3a** et **b)** ainsi que le principe de broyage en cataracte (**Figure 3.3c)** [148, 149]. Une optimisation a été réalisées pour définir les paramètres de broyage et est détaillée au Chapitre 4.

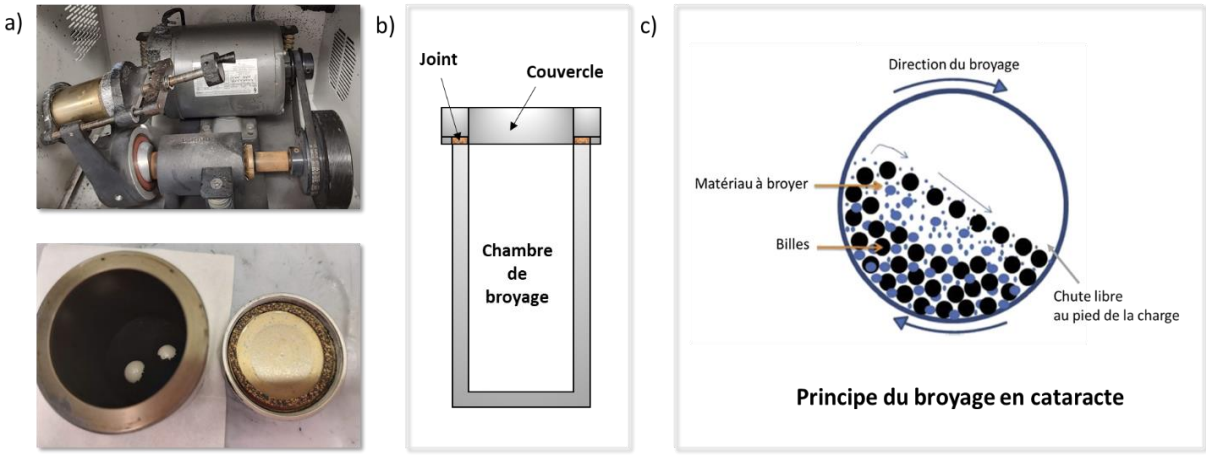


Figure 3.3 Broyage : a) broyeur planétaire à billes, b) schéma de la chambre de mélange, c) principe du broyage en cataracte.

3.3.1.2 Compounding (OBJ 1)

Les premiers mélanges composites sont réalisés à l'aide du mélangeur interne Plasti-Corder de C.W. Brabender (**Figure 3.4**). Cet équipement est constitué d'une chambre de mélange avec deux petites vis co-rotatives et une trémie pour l'introduction des matériaux. Il y a un contrôle de température de de vitesse de rotation des vis. Cet appareil de petite capacité (20 g) a été utilisé dans le but de d'analyse l'impact des différentes variables procédé (temps, température, cisaillement) sur les composites finaux obtenus. Les résultats des fabrications au Brabender sont détaillées au Chapitre 4.

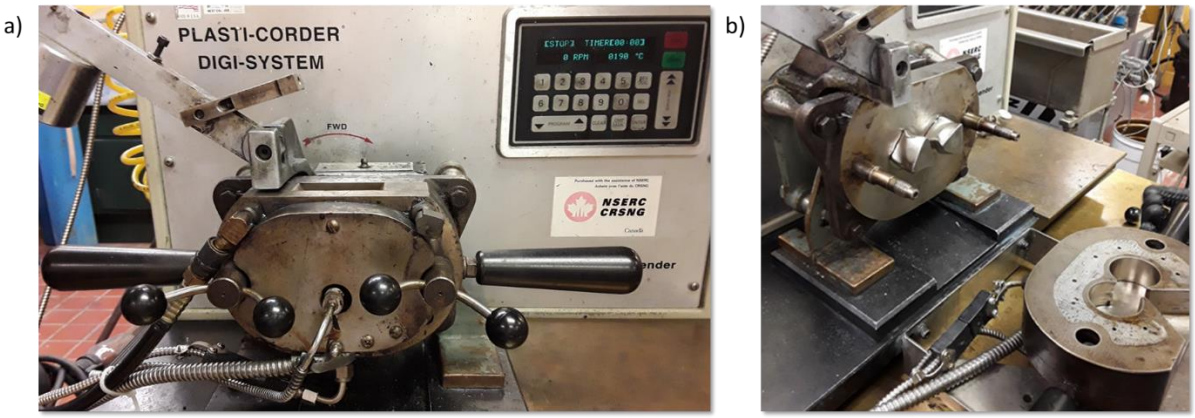


Figure 3.4 Mélangeur interne Plasti-Corder de C.W. Brabender : a) vue globale de l'appareil, b) intérieur de la chambre de mélange avec vis co-rotatives.

Les fabrications de filament et granulés ont été réalisées à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotatives Leistritz 18 mm ayant une capacité de 1 kg/h, communément appelée TSE (*Twin Screw Extruder*). La **Figure 3.5** illustre cet équipement ainsi que les accessoires post-extrusion. L'extrudeuse comprend 8 zones de mélange. Le schéma illustrant les différentes configurations des vis des zones de cette extrudeuse vient de Mazerroles et al. [150].

Les granulés vierges de polymère ainsi que la poudre de noir de carbone sont introduits via la trémie située au niveau de la zone d'alimentation (zone 1). Par la suite, les matériaux sont acheminés vers la zone de compression où la matière est totalement fondue (zones 1-2) puis vers la zone de pompage où le mélange est homogénéisé (zones 2-7). Le profil des vis change dans cette zone de manière à optimiser le mélange avec une alternance entre les zones de recirculation et de malaxage. La pression augmente également pour faciliter la sortie de la matière par la filière.

Chaque zone a un contrôle en température indépendant et l'ajustement est fait de manière à tenir compte de la chaleur générée par la friction interne des vis et aux parois de l'extrudeuse lors du passage de la matière. Le but est d'obtenir un filament fondu souple et homogène en sortie de filière qui ne se casse pas. Ce filament est refroidi dans un bac d'eau et est acheminé vers le granulateur pour être découpé en granulés.

Le filament pour l'impression 3D a été réalisé lors d'une seconde extrusion, à partir des granulés composites fabriqués lors de la première extrusion. Le granulateur est alors remplacé par une enrouleuse et le diamètre du fil de 1.75 mm est maintenu par un ajustement en tension de l'enrouleuse. Le diamètre est vérifié à l'aide d'un pied à coulisse numérique.

Le processus d'extrusion a fait l'objet d'une optimisation qui est détaillée au Chapitre 4.

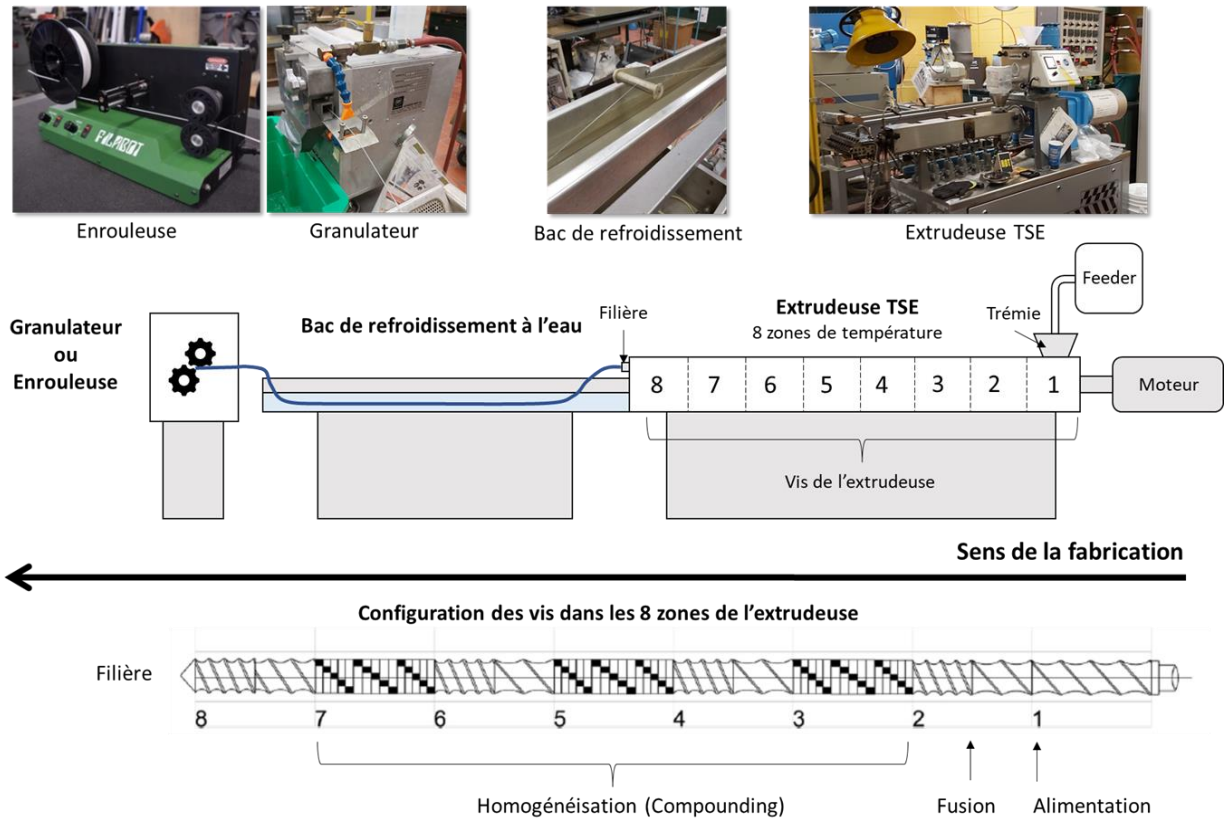


Figure 3.5 Illustration du procédé d'extrusion : extrudeuse, bac de refroidissement à l'eau et granulateur (ou enrouleuse). Configuration des 8 zones des vis de l'extrudeuse TSE 18 mm Leistritz issue de Mazerolles et al. [150]. Reproduction avec autorisation.

3.3.1.3 Thermoformage des éprouvettes (OBJ 2)

Les granulés du polymère et des composites fabriqués en extrusion ont été utilisés pour la fabrication de plaques et de pastilles pour la réalisation des éprouvettes pour les différentes caractérisations. Les plaques sont thermoformées dans un moule de 11 cm de largeur par 17 cm de longueur; les dimensions du moule correspondent aux dimensions de la presse chaude. Les moules ont soit 2 mm ou 3 mm d'épaisseur, dépendamment du type d'éprouvette requis. La **Figure 3.6** montre la presse Carver utilisée pour la thermocompression des plaques. Le principe est également illustré ainsi que le moule cadre contenant les granulés avant la thermocompression et les plaques réalisées.

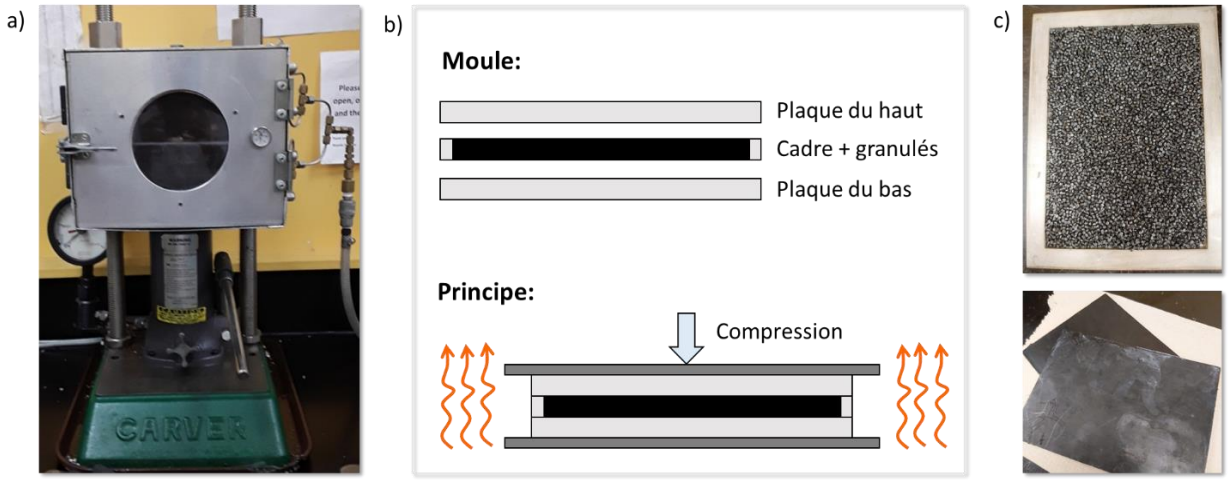


Figure 3.6 Thermoformage des éprouvettes avec la presse Carver : a) vue globale de la presse Carver et de l'enceinte, b) moule plaque et principe de thermocompression, c) cadre avec granulés et plaques thermocompressées.

Des pastilles ont été réalisées de même manière à l'aide d'une plaque ajourée de cercles de 25 mm de diamètre. L'épaisseur des pastilles est de 2 mm. Elles sont destinées aux tests en rhéologie de polymère fondu.

Une fois réalisées, les plaques (HDPE et composites) sont découpées aux dimensions requises des éprouvettes pour les différentes études. Ces découpes sont réalisées à l'aide d'une presse hydraulique et de pochoirs.

Une optimisation a été réalisée pour le thermoformage des plaques et est détaillée au Chapitre 4.

3.3.1.4 Fabrication additive (OBJ 2)

Le procédé FDM (*Fused Deposition Modeling*) est un processus de fabrication additive de consolidation développé pour les thermoplastiques [151, 152]. Ce processus très populaire et accessible permet de fabriquer des pièces sur mesure. Le procédé FDM utilise une machine à trois axes pour déposer un fil en fusion partielle sur un support tel qu'illustré à la **Figure 3.7**. Les filaments sont dans un état semi-liquide au niveau de la buse; leur forme est maintenue permettant leur extrusion et leur dépôt sur la plaque et leur fusion partielle permet leur juxtaposition. Ils sont ainsi extrudés et déposés couche par couche sur la plaque, se solidifiant et formant progressivement une pièce 3D. Les températures du substrat sur lequel sont déposés les filaments ainsi que la buse sont contrôlées lors de ce processus d'extrusion/ solidification.

L'équipement utilisé dans le cadre de ce projet est l'imprimante HICTOP Prusa I3 MK8 DIY avec le logiciel Cura 14.12. Le modèle à imprimer est transformé en couches par le logiciel et un g-code est généré et envoyé à l'imprimante pour la fabrication. Deux types d'éprouvettes ont été fabriquées : des éprouvette DMA rectangulaires de 60 mm x 10 mm x 2 mm et des éprouvettes de traction ISO 527-2 1BA. Deux orientations de dépôt de filament ont été étudiées : l'orientation 0°/90° et l'orientation -45°/45°. Ces orientations d'impression pour les éprouvettes ISO 527-2 1BA sont illustrées à la **Figure 3.7**.

Une optimisation des paramètres pour l'impression 3D a été faite et est détaillée au Chapitre 6.

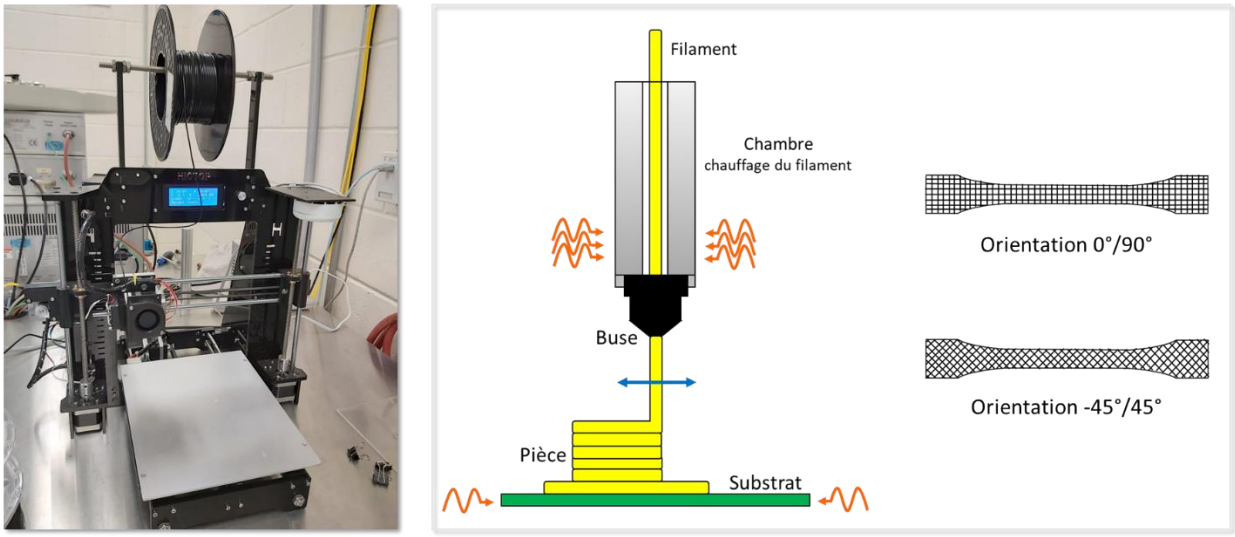


Figure 3.7 Imprimante 3D, illustration du processus FDM
et orientation des dépôts de filaments.

3.3.2 Méthode de vieillissement (OBJ 3, 4)

3.3.2.1 Appareils de vieillissement accéléré

Le vieillissement accéléré a été réalisé en thermo-oxydation et photo-oxydation. La thermo-oxydation a été faite dans une étuve Memmert UN75 programmable. Ces essais ont été effectués à 60, 90 et 110°C pour des échantillons HDPE, C6, R6, R3 et F3. Les échantillons ont été placés sur la grille centrale du four et analysés périodiquement en spectroscopie infrarouge pour contrôler leur état d'oxydation.

La photo-oxydation a été réalisée dans la roue ARTACC H400 de la société SEVAR, illustrée à la **Figure 3.8**. L'enceinte et la source des UV, répondent aux normes ISO 4892-1 et EN 16472. Une lampe à vapeur mercure moyenne pression de 400 W assure un apport de 90 W/m^2 en UVA et de 15 W/m^2 en UVB (équivalence de 2 soleils). Les échantillons testés sont fixés à l'aide de pinces sur un carrousel tel qu'illustré à la **Figure 3.8**. Seule la face interne des échantillons est exposée aux rayons UV, une attention particulière est portée au placement des échantillons. Des caches sont ajoutés à la place des échantillons dans la roue dans le cas où la totalité des emplacements ne soit pas rempli, ce afin de bien assurer l'exposition UV sur une seule des deux faces des échantillons. La température dans la chambre de vieillissement est de 60 ± 0.1°C et il y a un apport d'eau déionisée dans la chambre afin de simuler les conditions de vieillissement naturel. Les échantillons subissent un mouvement rotationnel constant d'une vitesse de 6 tours/ jour et le flux d'air, apporté par un ventilateur, suit le mouvement de la roue. Ceci permet d'assurer une homogénéité de température et d'irradiation moyenne pour chacun des échantillons exposés. Les échantillons sont ainsi soumis à une exposition de 80% en phase irradiée sèche, 2.5% en phase irradiée immergée, 15% en phase non-irradiée immergée et 2.5 % en phase non-irradiée sèche. La phase non irradiée est assurée par un cache dans la partie inférieure de l'appareil.

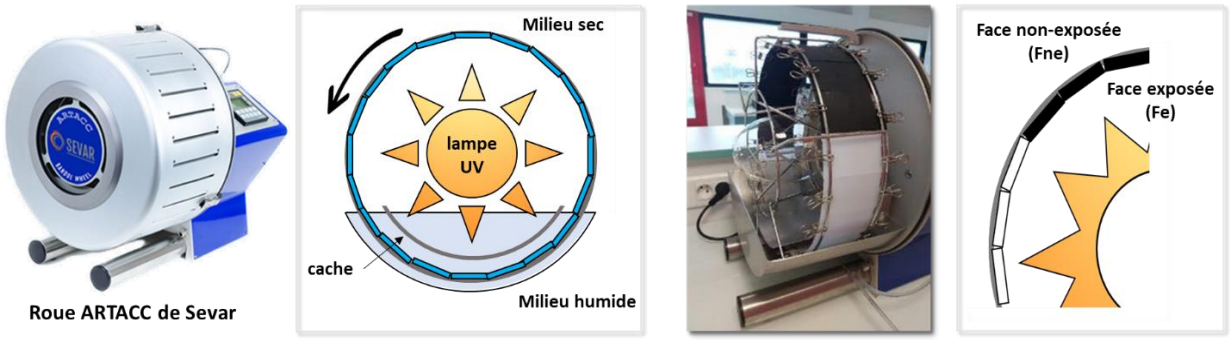


Figure 3.8 Roue ARTACC H400 de SEVAR et schéma d'utilisation.

Les échantillons mis dans l'ARTACC sont des plaques de 9 cm de longueur par 5 cm de largeur et 2 mm d'épaisseur. Ces plaques sont issues de la thermocompression de granulés extrudés. Elles ont été découpées aux dimensions à l'aide d'une presse hydraulique Cliker et d'un pochoir. Ceci permet d'assurer un bon contrôle dimensionnel et une découpe sans défauts, ce qui limite les variations liées aux échantillons dans les résultats.

Le vieillissement accéléré par photo-oxydation a été réalisé pour des échantillons du polymère HDPE et les composites C6, R6, R3 et F3.

3.3.2.2 Préparation des échantillons vieillis avant caractérisation

Certains échantillons vieillis ont dû subir une préparation avant leur caractérisation, notamment pour les essais DMA et pour les analyses infrarouge dans l'épaisseur. Ces échantillons ont été polis à l'aide l'une polisseuse MECAPOL P220U de PRESI. Des disques de grades 240 et 1000 ont été utilisés pour la réduction d'épaisseur de 2 mm à 1 mm pour les échantillons DMA; le grade 1000 donnant une surface finale polie miroir.

Pour les mesures d'indice d'oxydation dans la profondeur de l'échantillon, les échantillons ont été polis avec des disques de grade 1000. Ce polissage doit être graduel, par tranche de 30-50 µm. Cette réduction de l'épaisseur a été faite à partir de la face exposée et à partir de la face non-exposée aux UV. L'épaisseur résiduelle de l'échantillon a été mesurée par microscopie optique.

3.3.3 Appareils et méthodes de caractérisation

Les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre du projet de thèse sont décrites dans cette section au niveau du principe de mesure ainsi que des équations de base. Les spécificités propres aux mesures elles-mêmes seront détaillées dans les Chapitres 4-6 se rapportant aux résultats.

3.3.3.1 Morphologie et analyse d'image

Les poudres de noir de carbone ont été caractérisées en microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-MET). Le microscope 200 kV JEM-21000F/HR de JEOL a été utilisé. La poudre de noir de carbone a été mélangée à du méthanol et le mélange a été mis dans un bain ultrasonique. Une goutte a ensuite été déposée sur un support de carbone Lacey sur une grille de cuivre perforée; la poudre reste sur la grille après l'évaporation du méthanol. Des analyses ont été réalisée en imagerie et SAED (*Selected Area Electron Diffration*). Les analyses en imagerie avaient pour but de visualiser la morphologie des particules de noir de carbone commerciaux et du noir pyrolytique afin de les comparer. Les analyses SAED ont été réalisées dans le but de voir s'il y avait ou non une organisation structurelle dans les noirs de carbone.

La topographie des mélanges composites noir de carbone-HDPE a été caractérisée en microscopie électronique à balayage (MEB) et en microscopie optique.

Deux microscopes électroniques à balayage à canon à émission de champ (FEG – *Field Emission Gun*) ont été utilisés : le microscope FEG JSM-7600 TFE de JEOL et le microscope environnemental MEBE Quanta FEG 250 de FEI. Pour les analyses au MEB de JEOL, les échantillons ont dû être recouverts d'un dépôt d'or-palladium afin de rendre leur surface conductrice et éviter les phénomènes de claquage sous l'action du faisceau d'électrons. Pour les analyses au microscope MEBE, aucune préparation spécifique n'a été nécessaire.

Deux microscopes optiques numériques ont été utilisés : le microscope Axioskop 2 de Zeiss et le microscope VHX-1000E de Keyence. Le premier a été utilisé comme contrôle de qualité lors des fabrications, notamment lors de l'impression 3D, et le second pour visualisation des changements de topographie des échantillons lors du vieillissement.

Un programme d'analyse d'image a été développé pour quantifier les changements topographiques durant le vieillissement. L'analyse est basée sur la détection des différences de niveau de gris et un code de programmation a été développé avec le logiciel Python. La **Figure 3.9** montre l'interface d'utilisation de ce programme de calcul.

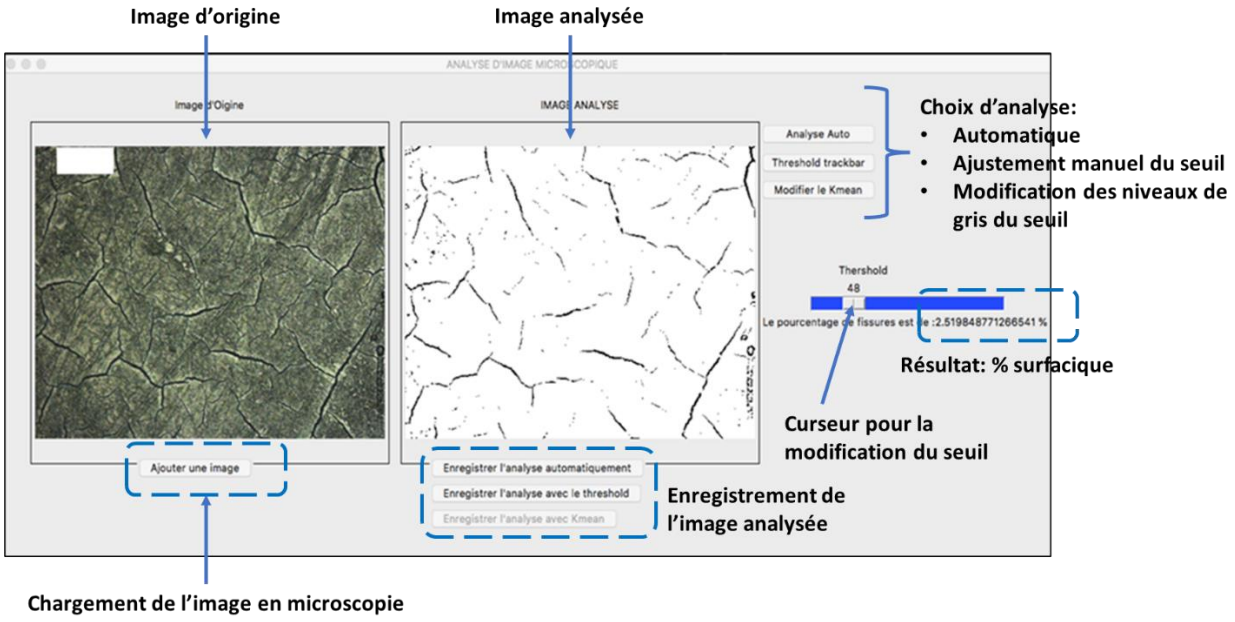


Figure 3.9 Interface d'analyse d'image pour le calcul du pourcentage des défauts.

L'image en microscopie est analysée soit de manière automatique ou en ajustant manuellement le seuil de niveau de gris afin d'y détecter les craquelures et le pourcentage surfacique occupé par ces défauts est calculé. Ces analyses de fissuration ont été réalisées sur une base périodique durant le vieillissement, pour le HDPE et les composites. Une moyenne surfacique de fissuration a été calculée sur trois images représentatives de l'état général de la surface pour chaque période de mesure.

3.3.3.2 Granulométrie laser

La distribution de taille des particules de noir de carbone de pyrolyse a été établie à l'aide d'un analyseur de granulométrie par diffraction laser Coulter LS Particle Analyser. Les particules ont été diluées dans du méthanol et la durée d'un test est de 1 minute. Le modèle utilisé pour l'interprétation des données est basé sur la théorie de Fraunhofer (ASTM B822 [153]).

3.3.3.3 Spectroscopie infrarouge

Le contrôle de l'état d'oxydation des plaques vieillies dans l'ARTACC est réalisé périodiquement par des analyses en spectroscopie infrarouge. Les différentes bandes spectrales étudiées pour le HDPE et ses produits d'oxydation sont listés au **Tableau 3.7**. Les groupements fonctionnels identifiés, leur mode de vibration ainsi que leur longueur d'onde d'absorbance en infrarouge correspondante proviennent de plusieurs sources de la littérature [95, 111, 113, 154-156].

La spectroscopie infrarouge permet de caractériser les liaisons chimiques des matériaux par la détection de leurs modes de vibration. Un rayonnement polychromatique est envoyé à l'échantillon et lorsque la fréquence du rayonnement de la source correspond à une fréquence de vibration dans le matériau, il y a absorption des photons. Cependant pour qu'il y ait absorption du rayonnement en infrarouge, la règle de sélection est que la vibration produise une modification au niveau de la distribution de la charge électrique, induisant une variation du moment dipolaire de la molécule [157, 158]. La spectroscopie IR présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive. De plus la spectrométrie IR à transformée de Fourier (FTIR) permet de diminuer notablement les temps de calculs de quelques minutes à quelques secondes, en fonction du nombre de balayages.

Cette technique a été utilisée pour la détection des produits d'oxydation lors du vieillissement du HDPE et des matériaux composites.

Tableau 3.7 Bandes spectrales du HDPE et de ses produits d'oxydation en infrarouge (données issues de plusieurs sources [95, 111, 113, 154-156]).

Nombre d'onde [cm^{-1}]	Groupes fonctionnels	
HDPE, bandes initiales		
720	Rotation C-H, phase amorphe	CH_2
730	Rotation C-H, phase cristalline	CH_2
1464	Cisaillement C-H, phase amorphe	CH_2
1474	Cisaillement C-H, phase cristalline	CH_2
2846	Élongation C-H symétrique	CH_2
2912	Élongation C-H asymétrique	CH_2
Région des insaturations		
888	Vinylidène	CH_2=CR_2
909	Vinyl (C=C-H, fléchissement hors plan)	CH_2=CHR
965	Vinylène (C=C-H, fléchissement)	(Trans) R-CH=CH-R'
Région carbonyle		
1640	Vinyl (vibration C=C)	C=C
1695	Cétone conjuguée	CH_2=CH-CO-CH_3
1715	Acide carboxylique	R-COO
1720	Cétone	R-C=O-R'
1740	Ester	R-COO-CH_2
1760	Peracide	R-COO-OH
1780	γ-Lactone	$(CR_2)_n$CO-O
Région hydroxyle		
3400	Hydroperoxyde + groupes alcool	R-COOH-R

Deux modes ont été utilisés : la réflexion totale atténuée ATR et la transmission.

L'analyse ATR (*Attenuated Total Reflection*) est une analyse de surface; l'échantillon est en contact intime avec un cristal d'indice de réfraction élevé. La lumière infrarouge est envoyée au travers du cristal et subit une réflexion à la surface de l'échantillon. Une onde évanescente est générée au niveau de l'échantillon, laquelle pénètre faiblement dans l'échantillon (1-10 μm). Il est nécessaire que le contact entre l'échantillon et la surface soit optimal [158].

Les analyses en transmission peuvent être réalisées seulement si l'échantillon est suffisamment transparent; c'est le cas pour la matrice polymère HDPE qui est translucide pour une épaisseur de 2 mm mais pas pour les composites contenant du noir de carbone. Dans l'analyse en transmission,

le trajet optique est dépendant de l'épaisseur de l'échantillon, le spectrogramme d'absorbance est le résultat de l'analyse au travers de la totalité de l'épaisseur de l'échantillon.

Les analyses en spectroscopie infrarouge ont été réalisées à l'aide du spectromètre à transformée de Fourier FTIR Spectrum Two de Perkin Elmer avec cristal de diamant. Pour le mode ATR, le spectre infrarouge est moyenné sur 64 balayages. Ces analyses ont été réalisées sur la face exposée et la face non exposée aux UV des échantillons vieillis. Pour chaque face, 3 points de mesure ont été réalisés pour s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon vis-à-vis de l'oxydation. Pour le mode transmission (utilisé uniquement pour le HDPE), les analyses ont été moyennées sur 20 balayages. Ce nombre de balayage important a été choisi afin d'optimiser le rapport signal/bruit. Pour les deux modes, les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} sur une gamme de nombre d'onde allant de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1}. Un spectre blanc est également effectué afin de tenir compte de l'atmosphère environnante et la soustraire de la mesure.

Le logiciel OriginPRO 2020 a été utilisé afin de séparer la contribution des différents pics constituants la bande d'absorbance d'intérêt. Pour ce faire la méthode de déconvolution a été appliquée en utilisant une représentation Lorentzienne des pics.

3.3.3.4 Analyses thermiques en DSC

La cristallinité du polymère HDPE et des composites ainsi que la température de fusion ont été déterminées à partir de mesures en calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Ces analyses ont été réalisées à l'aide de la DSC Q2000 de TA Instruments en atmosphère inerte d'azote. Les échantillons de polymère et composites ont été encapsulés dans des cupules hermétiques en aluminium et l'échantillon est comparé à une référence vide, constituée du même type de cupule que les échantillons. L'appareil tient compte des différences de masse entre la cupule référence et la cupule échantillon. Les échantillons ont une masse entre 4 et 6 mg et chaque résultat est moyenné sur trois tests. La précision en température est de ± 0.05°C et la reproductibilité de la ligne de base de ± 10 μW.

Lors d'un test DSC classique, le flux de chaleur mesuré tient compte de tous les phénomènes thermiques survenant dans l'échantillon, dont les changements de capacité calorifique liés au chauffage. Les tests en DSC modulée présente l'avantage de pouvoir obtenir des mesures non influencées par ces changements de capacité calorifique. La DSC Q2000 est une DSC modulée et

le flux total mesuré en DSC est séparé en ses composantes non réversible et réversible. Le flux de chaleur non réversible est associé aux phénomènes découlant de la cinétique thermique comme la fusion. Le flux de chaleur réversible est lié aux changements de la capacité calorifique durant le chauffage (ou le refroidissement) de l'échantillon.

Lors d'un test en DSC modulée, le taux de chauffage est un signal sinusoïdal avec une amplitude en température et une période définie comme illustré à la **Figure 3.10a**. Le flux de chaleur imposé (en rouge, **Figure 3.10b**) est calculé à partir du signal en température modulée (en noir, **Figure 3.10b**). Lors d'un test M-DSC, les différences en amplitude entre le flux de chaleur imposé et le flux de chaleur mesuré (respectivement en rouge et vert, **Figure 3.10b**) sont liées aux variations de la capacité calorifique C_p et leur décalage est lié à la cinétique.

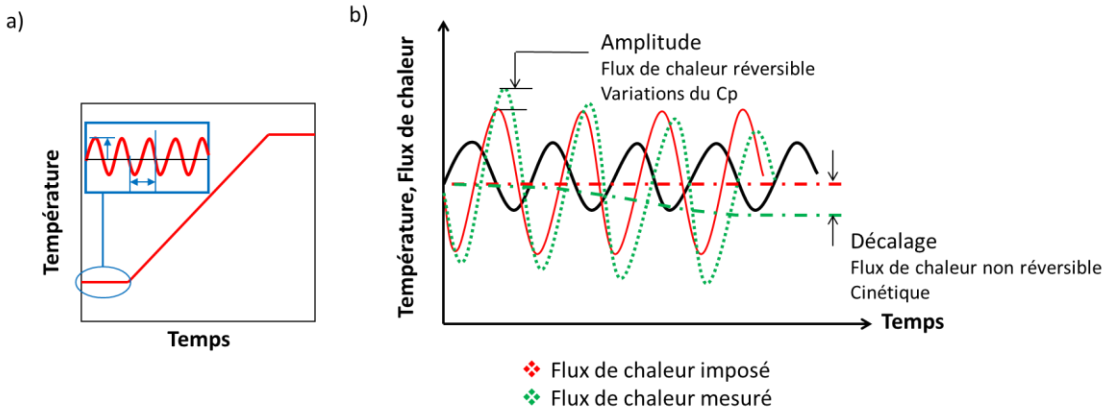


Figure 3.10 Fonctionnement de la M-DSC: température et flux de chaleur modulés.

Le flux de chaleur total en DSC est ainsi décomposé en ses composantes réversible (capacité calorifique) et non-réversible (cinétique). Une déconvolution est effectuée par le logiciel de l'appareil avec une transformée de Fourier. Le flux total peut donc être exprimé comme suit :

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T,t) \tag{3.1}$$

Le premier terme de la partie de droite de l'équation est associé au flux de chaleur réversible et le second au flux de chaleur non réversible. Le flux de chaleur total est $^{dH}/_{dt}$ (J/min), C_p est la capacité calorifique (J/g°C), $^{dT}/_{dt}$ le taux de chauffage (°C/min) et $f(T,t)$ la fonction décrivant la cinétique thermique.

Le taux de cristallinité est déterminé par la mesure de l'enthalpie de fusion H_m durant une rampe en chauffage de l'échantillon. C'est le rapport entre l'enthalpie de fusion mesurée et l'enthalpie de fusion du même polymère HDPE mais qui serait 100% cristallin. Ce calcul sera détaillé dans les résultats présentés au Chapitre 4. La cristallinité dépend de l'historique thermique de l'échantillon. La cristallinité initiale de l'échantillon se mesure lors de la toute première rampe en chauffage et dépend du processus de mise en forme de l'échantillon. Les cristallinités mesurées ensuite dépendent de l'historique thermique créé en DSC.

Le cycle typique qui a été utilisée en M-DSC est :

1. Isotherme à 25°C pendant 5 minutes
2. Application de la modulation : amplitude de 0.8°C, période de 60 secondes
3. Rampe en chauffage de 5°C/min (mesure taux de cristallinité no 1) jusqu'à 180°C / isotherme 5 minutes
4. Rampe en refroidissement de 5°C/min jusqu'à 25°C / isotherme 5 minutes
5. Rampe en chauffage de 5°C/min (mesure taux de cristallinité no 2) jusqu'à 180°C / isotherme 5 minutes

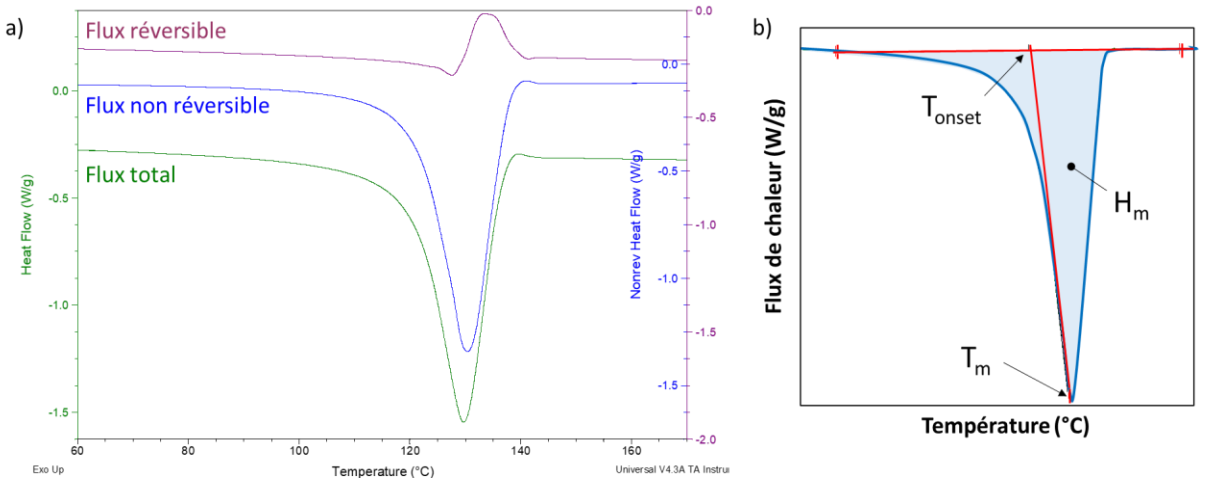


Figure 3.11 Mesure M-DSC du HDPE : a) représentation du flux de chaleur total, réversible et non réversible durant la fusion (même échelle), b) mesures effectuées sur le pic de fusion : enthalpie de fusion H_m et températures T_{onset} et de fusion T_m.

La **Figure 3.11a** montre un exemple de mesure de l'enthalpie de fusion en M-DSC du HDPE avec une représentation du flux de chaleur total ainsi que ses composantes réversibles et non-réversibles. La **Figure 3.11b** montre comment sont mesurées les températures T_{onset} marquant la tangente du pic de fusion et T_m du pic de fusion ainsi que l'enthalpie de fusion H_m qui est l'aire de l'endotherme de fusion (intégrale de la courbe du flux de chaleur en fonction de la température ou du temps).

3.3.3.5 Analyses thermiques en TGA

La température de dégradation du polymère HDPE a été déterminée par des analyses en thermogravimétrie (TGA). Ces mesures ont été réalisées à l'aide de la TGA Q500 de TA Instruments. L'échantillon sous forme de granulé (10-15 mg) est mis dans une cupule jetable en aluminium qui est déposée sur un plateau de platine. Les analyses sont réalisées en atmosphère inerte d'azote avec une rampe en chauffage de 20°C/min jusqu'à 500°C. La perte de masse en fonction de la température a été mesurée. La chute soudaine de la perte de masse marque la température de dégradation du polymère T_{degrad} tel qu'illustré à la **Figure 3.12**.

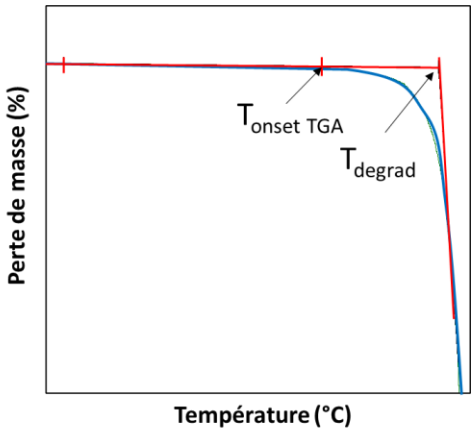


Figure 3.12 Perte de masse en TGA et calcul de la température tangente $T_{onset\ TGA}$ et de la température de dégradation T_{degrad},.

3.3.3.6 Analyses en rhéologie

Les propriétés d'écoulement du polymère HDPE et des composites ont été analysées en rhéologie. Ces mesures ont été effectuées à l'aide du rhéomètre MCR 501 d'Anton-Paar. Les échantillons ont été thermoformés à la presse en pastilles de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur à l'aide d'un moule pour les pastilles. Ces pastilles ont été utilisées avec la configuration plaques parallèles de 25 mm de diamètre pour les analyses en rhéologie de polymère fondu à une température de 190°C

et un entrefer réduit à 1 mm. Afin de s'assurer de la répétabilité des résultats, chaque test a été réalisé trois fois.

Les échantillons ont été testés selon deux modes : le mode cisaillement simple (ou rotationnel) et le mode oscillatoire à faible amplitude SAOS (*Small Amplitude Oscillatory Shear*). Pour les tests en cisaillement simple, la viscosité a été mesurée en fonction du taux de cisaillement pour un balayage entre 0.01 et 10 s^{-1}. Pour les tests en SAOS, la viscosité complexe a été mesurée ainsi que le module élastique en fonction de la fréquence pour un balayage entre 0.01 et 100 Hz.

Les mesures en SAOS ont été favorisées car elles présentent l'avantage d'être plus sensibles aux propriétés moléculaires des matériaux. Ce type de test se traduit par un signal oscillatoire périodique (amplitude, fréquence) et le résultat final est la réponse moyenne aux cycles imposés, ce qui rend les mesures plus fiables. Les différentes équations représentatives des mesures en rhéologie en mode cisaillement simple et SAOS sont détaillées à l'**Annexe A**.

3.3.3.7 Tests mécaniques en traction

La matrice polymère HDPE et les composites ont été évalués au niveau de leurs propriétés mécaniques en traction. Pour les échantillons fabriqués selon la méthode standard d'extrusion-thermocompression, les éprouvettes ont été découpées aux dimensions à l'aide d'une presse hydraulique Cliker et d'un pochoir. Pour la fabrication additive, les éprouvettes ont été fabriquées directement aux bonnes dimensions.

Les premiers essais de traction ont été réalisées avec des éprouvettes de Type IV de la norme ASTM D638 [159]. Ces éprouvettes ont été choisies en prévision des différences importantes de comportement mécanique entre les différents matériaux testés : le polymère, les composites à base de noir commercial, les composites à base de noir de pyrolyse. Par la suite, notamment du fait que les échantillons pour le vieillissement accéléré dans l'ARTACC sont des plaques de dimensions réduite de 90 mm x 50 mm, les dimensions des éprouvettes de traction ont été réduites. Ce sont donc les éprouvettes 1BA de la norme ISO 527-2 [160] qui ont été choisies. Comme elles ont une longueur totale de 75 mm et une largeur aux talons de 10 mm, il est possible d'en découper trois dans les plaques de 90 mm x 50 mm. Ces éprouvettes sont illustrées à la **Figure 3.13**.

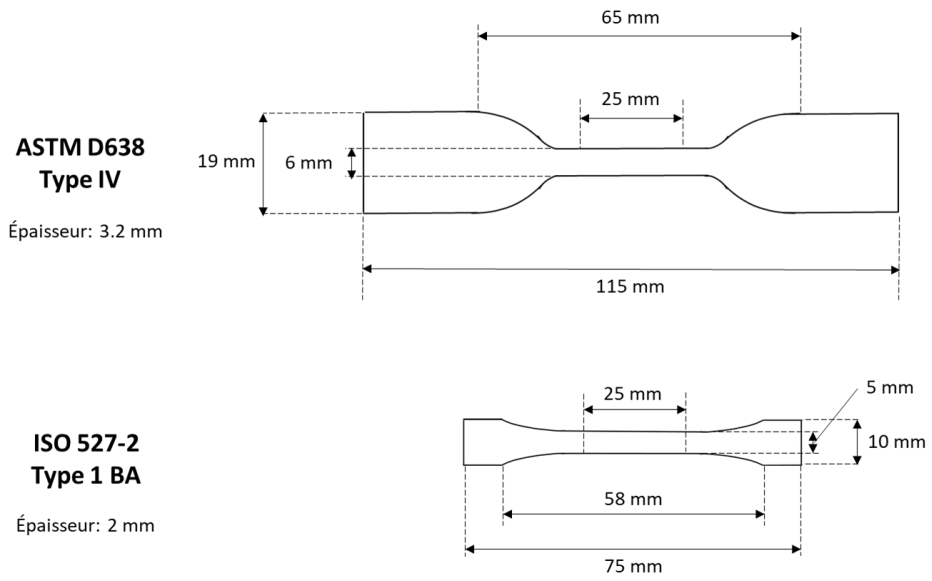


Figure 3.13 Dimensions des éprouvettes ASTM D638 Type IV et ISO 527-2 1BA [159, 160].

Les tests mécaniques en traction ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction Instron 1362 et d'une cellule de charge de 5 kN. Une précontrainte de 5 N a été appliquée et les tests ont été réalisés à une vitesse constante de 20 mm/min pour tous les échantillons. Ce choix de vitesse a été défini de manière à pouvoir tester les différents matériaux sur une même base comparative. La déformation de l'échantillon a été assimilée aux déplacements de la traverse, ces expériences étant réalisées sans extensomètre. Pour qu'un test soit jugé valide, il faut que l'éprouvette rompe dans la partie centrale droite calibrée. Chaque résultat est une moyenne réalisée sur 5 tests valides.

Pour chaque échantillon, la contrainte maximale σ_y a été mesurée de même que la contrainte et la déformation à la rupture (σ_b et ε_b). Le module d'Young a été déterminé par la sécante à 0.2% de déformation. Une courbe type contrainte-déformation avec les différentes mesures (σ_y,ε_y,σ_b, ε_b et $E_{0.2\%}$) ainsi qu'un schéma de l'essai sur l'éprouvette sont illustrés à la **Figure 3.14**.

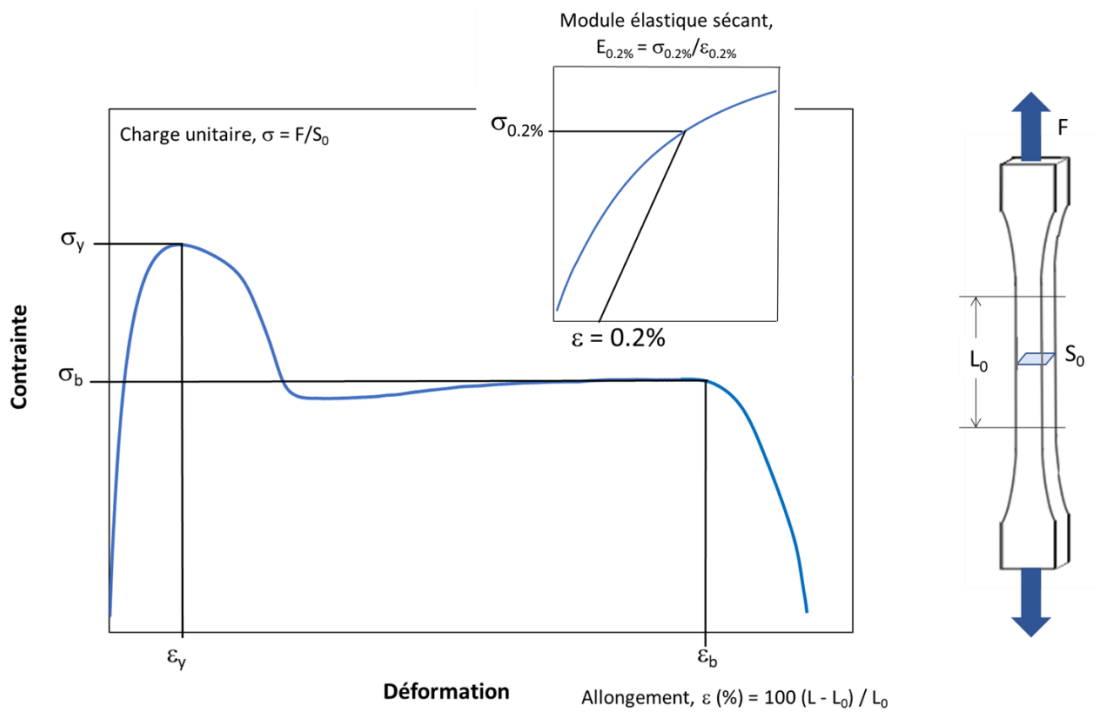


Figure 3.14 Courbe contrainte-déformation d'un test de traction sur un polymère.

3.3.3.8 Tests DMA

Des analyses mécaniques dynamiques (DMA) ont été réalisées en flexion 3 points et traction. Les tests en flexion permettent de mesurer les propriétés mécaniques liées au premières couches (peaux), tandis que les tests en traction mesurent plutôt les propriétés mécaniques de la masse du matériau [95].

Tests DMA en flexion

Les tests en flexion en mode statique ont été réalisés sur les éprouvettes fabriquées en impression 3D par dépôt de filament. Ces tests permettront d'évaluer notamment la qualité du dépôt des filaments et l'adhésion entre les couches. Ces tests ont été réalisés pour les éprouvettes selon les deux orientations choisies pour l'impression 0°/90° et -45°/45° (**Figure 3.15**). Une comparaison a été faite avec des éprouvettes provenant de plaques thermocompressées réalisées à partir des granulés.

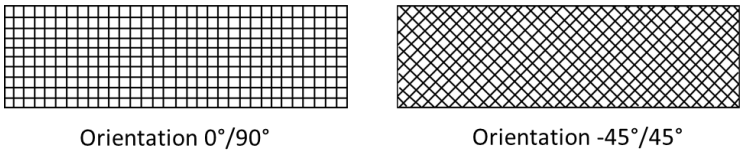


Figure 3.15 Orientations du dépôt du filament lors de la fabrication additive.

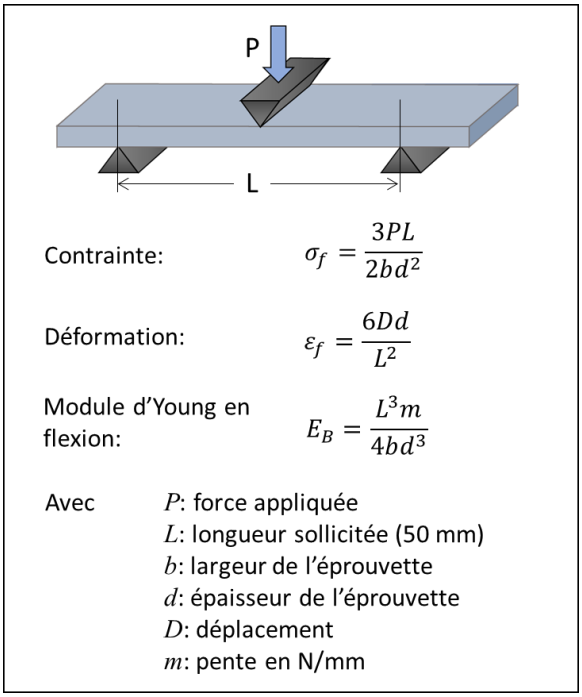


Figure 3.16 Test DMA en flexion 3 points et paramètres de la norme ASTM D790 [161].

Ces essais en flexion ont été réalisés à l'aide de la DMA Q800 de TA Instruments et du serre-joint flexion 3 points. Les dimensions des échantillons sont : 60 mm de longueur x 10 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur. La longueur calibrée sollicitée entre les deux appuis fixes est de 50 mm. Une rampe en force de 0.5 N/min a été appliquée avec une pré force de 0.001 N en début d'essai pour s'assurer du contact de l'appui de mesure central avec l'échantillon. Chaque résultat est la moyenne de 3 mesures. La **Figure 3.16** illustre le montage du test en flexion ainsi que les différentes équations issues de la norme ASTM D790 [161] pour les calculs de la contrainte, de la déformation et du module d'Young en flexion

Tests DMA en traction

Les tests mécaniques DMA en traction ont été réalisés à l'aide du viscoanalyseur VA4000 de Metravib et du serre-joint de traction pour barreaux. Une vérification au niveau du

dimensionnement des échantillons et de la fenêtre de raideur de la machine a été faite et est détaillée à l'**Annexe B**. Les échantillons testés ont une largeur de 10 mm et une longueur sollicitée autour de 20 mm. Le placement des échantillons dans les mors est fait de sorte à assurer de part et d'autre un dépassement de 5 mm, tel que préconisé pour ce type de serre-joint par le fabricant. La **Figure 3.17** illustre l'essai de traction dynamique ainsi que les différents calculs.

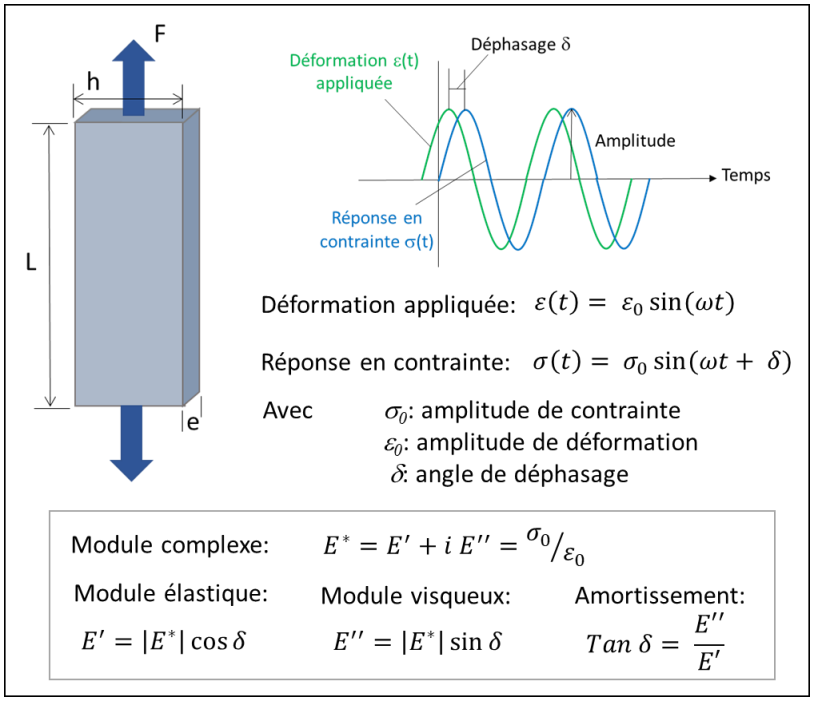


Figure 3.17 Test DMA en traction en mode dynamique et paramètres calculés.

Les tests ont été réalisés pour le HDPE et pour les composites non vieillis et vieillis. Pour les échantillon non vieillis, l'épaisseur est de 2 mm. Pour les échantillon vieillis, cette épaisseur a été réduite à 1 mm par polissage à partir de la face non exposée. L'oxydation est surtout présente en surface des échantillons, et des échantillons trop épais ne permettent pas de voir l'effet du vieillissement puisque l'essai de traction tient compte de la totalité de l'échantillon; la surface oxydée est noyée dans la masse. Une réduction de l'épaisseur permet ainsi de donner plus d'importance à la surface oxydée [162].

Les essais DMA ont été réalisés en mode dynamique à une fréquence constante de 10 Hz et une amplitude de déformation de 10^{-5}.

3.3.3.9 Nanoindentation

La nanoindentation permet de calculer le module élastique (*E*) et de la dureté (*H*) de l'extrême surface d'un échantillon. Une force est appliquée à une pointe et son enfoncement dans le matériau est mesurée. Cela permet d'obtenir les courbes force- enfoncement représentées à la **Figure 3.18a**.

Les calculs de *E* et *H* sont issus de la théorie de Hertz du contact élastique [163] ainsi que les travaux de Sneddon et Harding [164, 165] et Oliver et Pharr [166]. Pour obtenir ces paramètres mécaniques il est nécessaire de calculer la raideur de contact *S* à la décharge et l'aire projeté de contact *A*, entre l'indent et la surface. Dans le cas présent, une pointe Berkovich a été utilisée pour réaliser les indents.

Le calcul de la raideur de contact *S* est obtenue par la pente de la tangente de la courbe de décharge à partir de la charge maximale P_{max} :

$$S = \frac{dP}{dh} \tag{3.2}$$

avec *P* la charge et *h* la profondeur de pénétration. L'aire de contact *A* projetée par la pointe de Berkovich est :

$$A = 24.5\ {h_c}^2 \tag{3.3}$$

Avec h_c l'enfoncement plastique. Le module élastique E'_{nano} et la dureté *H*, sont alors obtenues à l'aide des formules suivantes :

$$E'_{nano} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{A}\ S} \tag{3.4}$$

$$H = \frac{P}{A} \tag{3.5}$$

La **Figure 3.18** illustre le principe de mesure de charge/décharge et déplacement de la pointe lors d'un essai en nanoindentation (**Figure 3.18a**), ainsi que la pénétration dans l'échantillon par un indenteur avec un pointe Berkovich (**Figure 3.18b**).

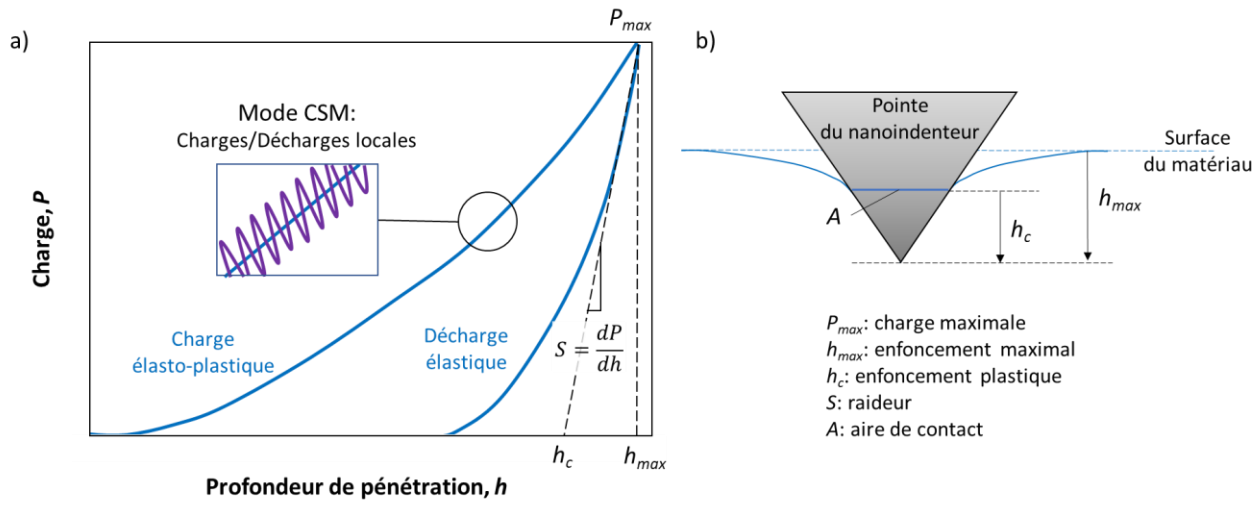


Figure 3.18 Principe de mesure de la charge élasto-plastique et décharge élastique lors d'un essai en nanoindentation. Charge/décharges locales selon la méthode CSM. Illustration de la pénétration d'une pointe Berkovich dans un polymère.

Le mode décrit plus haut ne permet d'obtenir les valeurs de *E* et *H* qu'à la profondeur maximale h_{max} car c'est uniquement à ce point que la pente à la décharge est mesurée. Afin d'obtenir une évolution continue de *E* et *H* avec la profondeur de pénétration, les mesures en nanoindentation reportées dans ce travail, ont été réalisées suivant la méthode de la mesure continue de la raideur, CSM (*Continuous Stiffness Measurement*). En mode CSM, s'ajoute à la charge appliquée quasi-statique une force sinusoïdale (voir encadré **Figure 3.18a**). L'indent est soumis à une succession de charge/décharge tout au long de la pénétration sous l'effet de la charge quasi-statique. La raideur de contact est ainsi mesurée en continu avec le déplacement de l'indenteur à la fréquence d'excitation [167-169]. Cette technique permet alors de mesurer *E* et *H* en continu en fonction de la profondeur d'indentation. Cette méthode dynamique permet aussi de mesurer les propriétés viscoélastiques du matériau à partir du déphasage entre la force appliquée et la profondeur d'indentation de la sollicitation sinusoïdale du signal [168, 170]. Les équations des essais en mode CSM sont détaillées à l'**Annexe C**.

Les mesures ont été réalisées à l'aide du nanoindenteur iMicro de KLA Instruments et respectent la norme ISO 14577 [171]. Les échantillons sont des petits carrés de 10 mm de côté découpés à partir des plaques de 90 mm x 50 mm. Ils sont collés sur un porte échantillon en acier avec une colle de base cyanoacrylate. La pointe de mesure est une pointe pyramidale de diamant de Berkovich. Les mesures sont réalisées à une fréquence de 110 Hz et une amplitude de 2 nm et la

profondeur d'indentation ciblée est de 2000 nm. Chaque mesure est une moyenne sur 25 indents. Une vérification est réalisée avant et après chaque série de mesure avec une pastille référence de dioxyde de silicium SiO_2.

CHAPITRE 4 ÉLABORATION ET PROPRIÉTÉS DES COMPOSITES

Ce chapitre traite de la fabrication des matériaux composites noir de carbone-HDPE. Les matériaux entrant dans leur composition, le HDPE et les particules de noir de carbone, ont tout d'abord été caractérisés, ce dans le but de comprendre et favoriser leur intégration dans le processus de fabrication. Par la suite, des premiers mélanges ont été réalisés et des améliorations ont été apportées de manière à favoriser la dispersion des particules dans la matrice polymère (objectif 1). Ceci a permis de fabriquer des pièces composites de qualité (objectif 2) selon deux processus : extrusion/thermoformage et fabrication additive.

4.1 Caractérisation du HDPE

4.1.1 Mesure de la cristallinité initiale du HDPE

La cristallinité initiale des granulés de HDPE référence a été mesurée en DSC modulée (M-DSC). Cette méthode de mesure a été détaillée au Chapitre 3 (section 3.3.3.4).

Pour les matériaux métalliques et organiques, la température de fusion et la température de cristallisation sont très similaires. Ceci n'est pas le cas des macromolécules comme les polymères où le pic de cristallisation précède le pic de fusion avec un écart plus ou moins important dépendamment du polymère [172-174]. Cet écart peut donner lieu à une réorganisation de la structure de la chaîne après la mise en forme du polymère. Il peut donc y avoir une cristallisation d'une partie de la zone amorphe du polymère dispersée dans la phase cristalline lors du chauffage dans certains polymères. Ce processus est appelé perfection des cristaux. Pour certains polymères, cette différence entre les deux pics est importante, pour d'autres comme le polyéthylène, cette différence est de l'ordre de 20°C (cristallisation à 90-100°C, fusion à 130°C) [172, 173, 175, 176]. Cette perfection des cristaux est un processus cinétique se traduisant par un exotherme de cristallisation dans la courbe du flux de chaleur non-réversible durant le chauffage [172, 175]. Bien que thermodynamiquement réversibles, la fusion comme la cristallisation dépendent du taux de chauffage et de la cinétique.

La **Figure 4.1** illustre une mesure M-DSC de la fusion du HDPEref. Les courbes d'évolution du flux de chaleur total, réversible et non réversible en fonction de la température sont présentées.

L'enthalpie de fusion mesurée correspond à l'aire de l'endotherme de fusion. Dépendamment de si la mesure est faite à partir de la courbe du flux total ou de la courbe du flux non réversible, elle prendra en compte les variations du C_p durant le chauffage de l'échantillon.

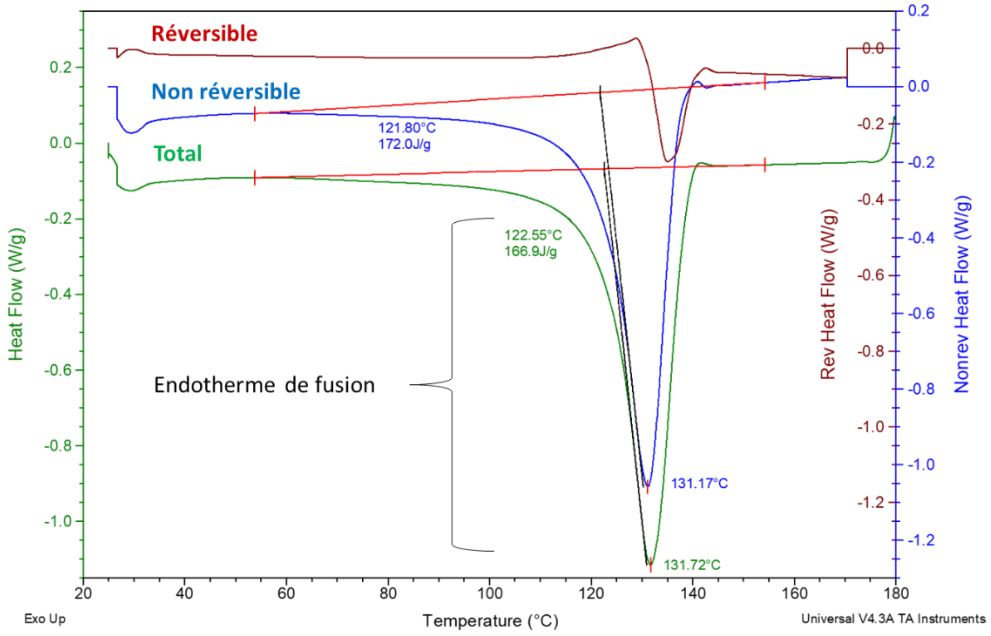


Figure 4.1 Évolution du flux de chaleur en M-DSC et mesures des enthalpies et des températures de fusion pour HDPEref.

La cristallinité de l'échantillon est calculée en fonction de l'enthalpie de fusion mesurée. Étant donné que le taux de chauffage utilisé lors des mesures est faible (5 °C/min), les variations du C_p sont considérées négligeables. L'enthalpie de fusion H_m est donc calculée à partir de l'aire de l'endotherme de fusion de la courbe du flux de chaleur non réversible associé à la cinétique:

$$H_m = \int_0^t h(t)dt \tag{4.1}$$

Avec *h(t)* le flux de chaleur spécifique mesuré au temps *t*. La cristallinité de l'échantillon X_c est calculée de la manière suivante :

$$X_c\ (\%) = 100\ \cdot \frac{H_m - H_{pc}}{H_{litt}} \tag{4.2}$$

Avec H_{pc} l'enthalpie non-réversible de cristallisation associée à la perfection des cristaux de la zone amorphe et H_{litt} l'enthalpie d'un polyéthylène 100% cristallin de 293 J/g [177].

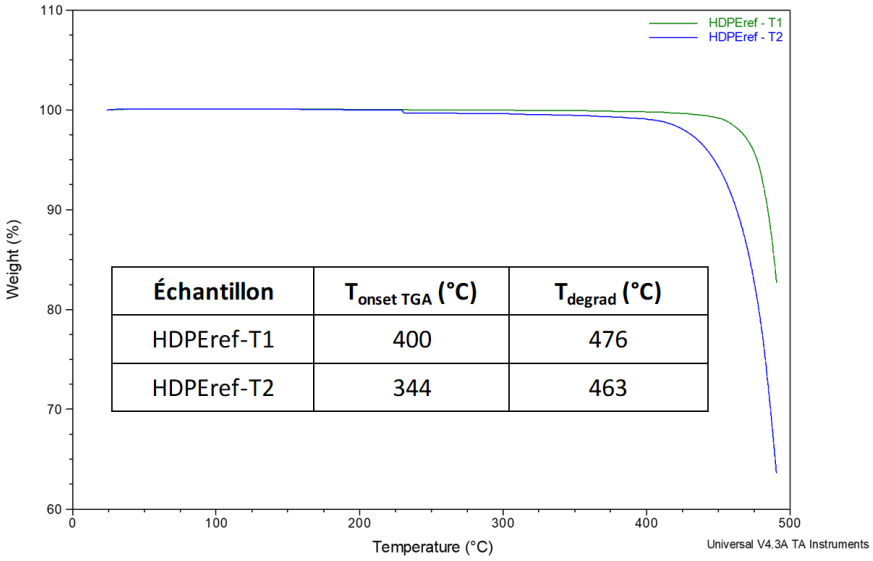
Cette cristallinité initiale a été mesurée pour l'échantillon de HDPEref de chez Dow Chemical. Comme illustré à la **Figure 4.1**, il y a absence de l'exotherme de cristallisation associée à la perfection des cristaux pour le HDPEref, l'expression de la cristallinité peut alors être réduite à:

$$X_c\ (\%) = 100\ \cdot \frac{H_m}{H_{litt}} \tag{4.3}$$

La cristallinité initiale de la matrice polymère HDPE référence, mesurée à partir de l'enthalpie de fusion du flux de chaleur non réversible, est de 60 ± 8 % et la température de fusion moyenne T_m est de 130.9 ± 0.4 °C.

4.1.2 Mesure de la température de dégradation du HDPE

Des analyses en thermogravimétrie (TGA) ont été réalisées pour la matrice HDPE de référence dans le but de connaître la température de dégradation du matériau pour sa mise en forme. Le HDPE formulé par Dow Chemical comprend notamment plusieurs additifs dont le but est de protéger thermiquement le polymère durant la fabrication. La **Figure 4.2** illustre la perte de masse de deux échantillons testés en fonction de la température. Le polymère commence à se dégrader vers 350-400°C, ces températures marquant la chute de la perte de masse. Le matériau est dégradé vers 460-475°C.



Échantillon	$T_{onset\ TGA}$ (°C)	T_{degrad} (°C)
HDPEref-T1	400	476
HDPEref-T2	344	463

Figure 4.2 Mesure de la perte de masse de HDPEref par TGA et températures de dégradation : température tangente $T_{onset\ TGA}$ et température de dégradation T_{degrad}.

4.2 Caractérisation des particules de noir de carbone de pyrolyse

La morphologie des particules de noir de carbone non fonctionnalisées issues de la pyrolyse (rCB_NF) a été étudiée en microscopie électronique à transmission à haute résolution HR-MET. Elle a été comparée aux morphologies de deux types de particules de noir de carbone d'élastomère utilisées couramment dans la fabrication des pneus de voiture : les particules de noir de carbone CBc_N330, de meilleure qualité et qui sont incorporées dans le caoutchouc de la bande de roulement, et les particules CBc_N660, de qualité moindre et qui sont utilisées pour le caoutchouc constituant les flancs du pneumatique. Une comparaison a aussi été réalisée avec des particules de noir de carbone de spécialité utilisées dans les thermoplastiques, le CBc_EP100. Ce dernier servira de *benchmark* dans la suite de cette étude.

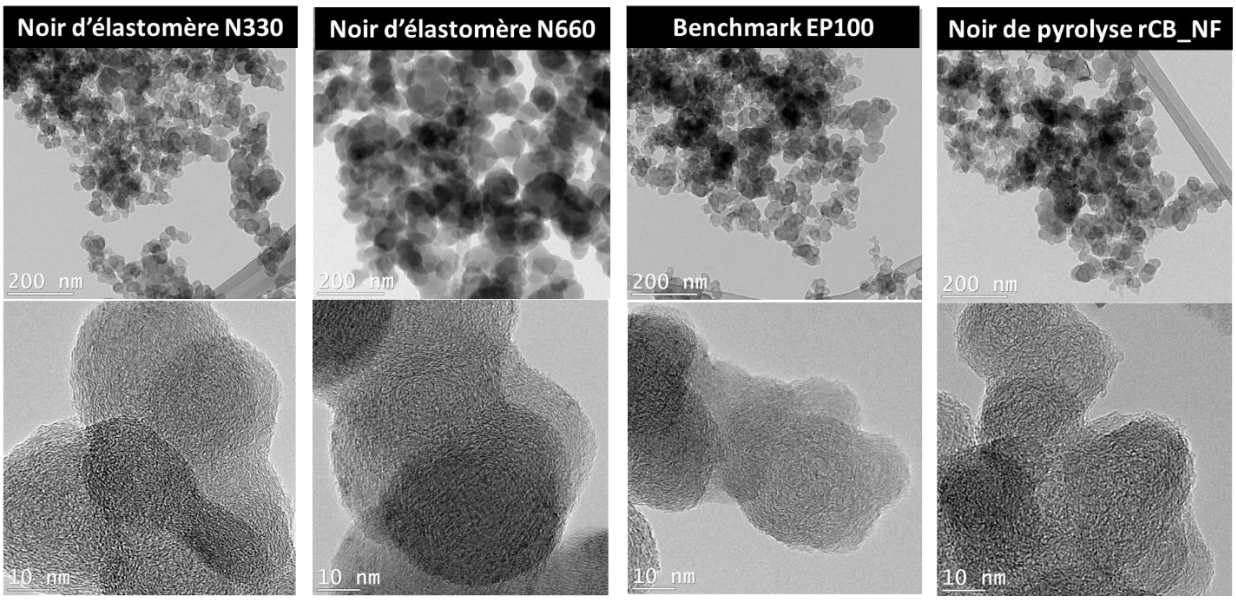


Figure 4.3 Morphologie des particules de noir de carbone en HR-MET : commercial et rCB_NF.

Les images HR-MET des différentes particules de noir de carbone sont illustrées à la **Figure 4.3**. Le noir de pyrolyse rCB_NF présente une similitude au niveau morphologique avec les trois autres noirs de carbone : les tailles de particules sont similaires, à l'exception du CBc_N660 pour lequel les tailles de particule sont plus hétérogènes. Sur l'agrandissement à l'échelle de 10 nm, il y a présence des domaines graphitiques formant la particule, qui s'enroulent de la même manière. Des analyses SAED ont été réalisées sur les différentes particules de noir de carbone afin de vérifier si elles présentaient ou non une structure organisée graphitisée.

La **Figure 4.4** illustre les résultats l'analyse SAED pour le N330, le EP100 et le noir de pyrolyse rCB_NF. Le N660, non représenté ici, donne un résultat similaire au N330. La présence d'anneaux de Debye-Sherrer diffus confirme la structure mal organisée des domaines graphitiques pour chacun des noirs de carbone étudiés.

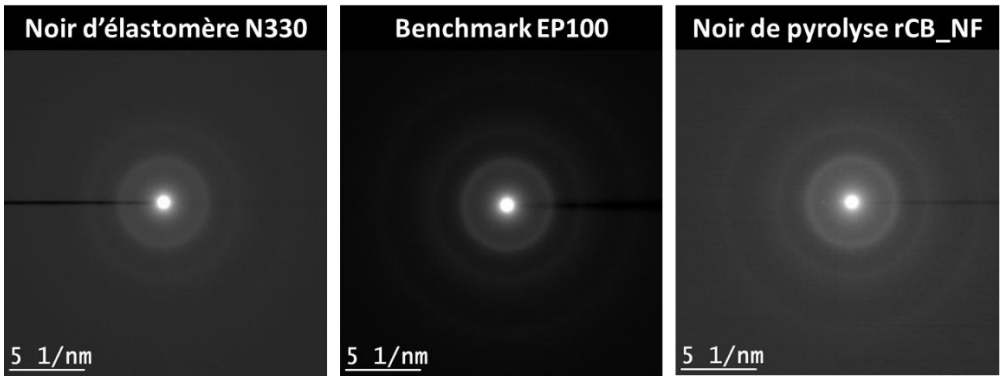


Figure 4.4 Analyse SAED des noirs commerciaux N330 et EP-100 et du rCB_NF.

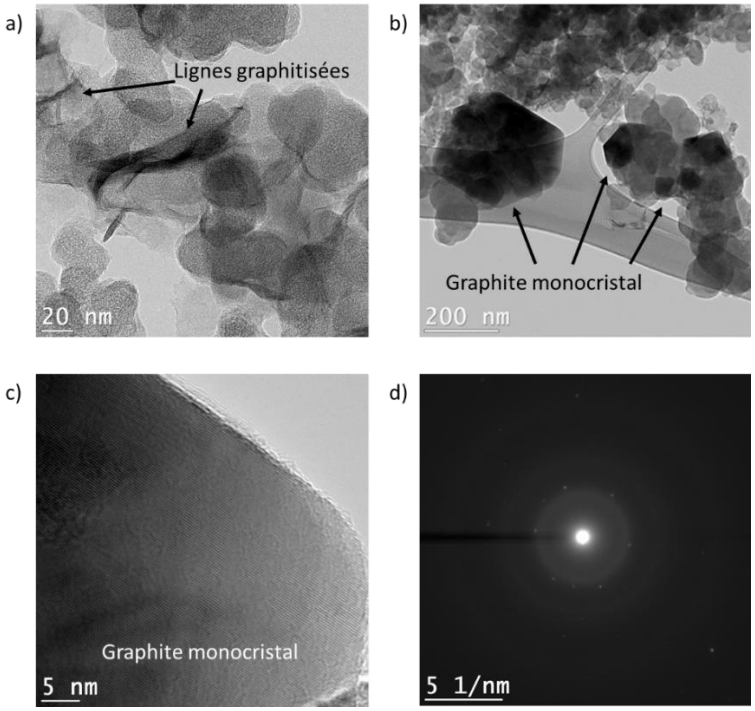


Figure 4.5 Morphologie du noir de pyrolyse rCB_NF : a) et b) HR-MET des différentes particules, c) HR-MET d'un graphite monocristal, d) analyse SAED du graphite monocristal.

Dans le noir de pyrolyse rCB_NF, il peut y avoir présence d'autres types de particules comme le montre la **Figure 4.5a et b**. Le cliché de diffraction SAED (**Figure 4.5d**) réalisé sur des particules

de graphite présentes (**Figure 4.5c**) confirme la nature cristalline de certaines particules. Ces particules ne sont cependant pas représentatives de la globalité du noir de pyrolyse.

L'ensemble de ces analyses a permis de montrer que la structure et la taille des particules de noir de carbone issues de la pyrolyse (rCB_NF) est comparable aux noirs de carbone commerciaux CBc_N330, CBc_N660 et CBc_EP100.

4.3 Désagglomération des particules de noir de carbone de pyrolyse

Les tout premiers mélanges composites ont été réalisés au mélangeur interne Brabender avec des particules de noir de carbone commercial CBc_EP100 et des particules de noir de carbone de pyrolyse rCB_NF. Les particules de noir de carbone ont été utilisées telles quelles dans ces fabrications à raison de 3 % massique. Le processus de mélange au Brabender ainsi que les différents résultats obtenus sont détaillés à l'**Annexe D**.

Ces premières expériences ont démontré que si les composites réalisés avec le noir commercial CBc_EP100 présentaient une homogénéité de mélange, ce n'était pas le cas des composites contenant du noir de de pyrolyse rCB_NF qui contenaient tous des agglomérats de particules. Les forces de cisaillement engendrées lors du mélange au Brabender ne sont pas suffisantes pour briser ces agglomérats. Il faut rappeler que le noir de pyrolyse est le résidu solide résultant de la décomposition des pneumatiques, et que par conséquent, il contient partiellement des résidus carbonés en surface des particules. Ces résidus contribuent à rendre les agglomérats plus durs. Ces premières expériences réalisées au mélangeur interne ont montré que la réduction de taille des agglomérats est nécessaire pour permettre d'assurer sa mise en forme des composites.

La désagglomération des particules peut se faire suivant différentes méthodes en milieu humide ou sec. Dans le cadre de ce projet, l'objectif est d'obtenir la plus petite taille possible de particules mais selon un processus industrialisable, simple et rentable. Le noir de pyrolyse est issu du recyclage, et pour entrer en compétition avec du noir commercial, son prix doit rester attractif. Plusieurs procédés de réduction de taille des particules ont été envisagés et le broyage est celui qui a été retenu. Différentes techniques existent comme le broyage par compression, le broyage à impact, le broyage par attrition ou encore le broyage par cisaillement.

Le broyage à impact est celui qui est le plus adapté pour la réduction de taille des agglomérats et dans cette catégorie, il y a le broyeur à billes. Ce type de broyeur est très répandu en industrie,

notamment pour le broyage de matériaux comme les céramiques, les pigments de peinture, les produits de l'agro-alimentaire ou encore les produits chimiques divers [149, 178, 179]. Le broyeur à billes planétaire permet de réaliser des broyages en milieu humide ou sec, et des broyages ultrafins des particules étant donné les accélérations atteintes durant le processus [149]. Les broyages en milieu humide sont souvent plus efficaces, avec une réduction plus importante de taille des particules. Ils sont réalisés avec un solvant comme de l'eau. Le broyage à sec présente l'avantage de ne pas avoir à évaporer le solvant; les résidus de solvant pouvant grandement altérer la qualité du mélange particules-matrice polymère ainsi que la durabilité du composite. C'est pour ces raisons que le broyage à billes à sec est la solution qui a été retenue; Le noir de pyrolyse pourra être réduit en particules fines et les risques de contamination sont faibles [180].

Une optimisation du broyage a été réalisée et le **Tableau 4.1** présente les 7 principaux broyages et leurs paramètres ainsi que les raisons du choix dans la dernière colonne. La totalité des broyages, sauf le tout premier, a été réalisé avec des billes d'oxyde de zirconium de 5 mm de diamètre.

Tableau 4.1 Détails des principaux broyages du noir de pyrolyse

Numéro	Diamètre billes (mm)	Nombre de billes	Quantité de poudre (g)	Temps de broyage	Détail - Raison
BR-1	10	4	5	30	Premier essai
BR-2	5	16	5	30	Surface équivalente à BR-1 (1256.64 mm^2)
BR-3	5	26	5	30	Ratio massique billes:poudre de 2.5:1
BR-4	5	42	5	30	Ratio massique billes:poudre de 4:1 (industriel)
BR-5	5	77	9	90	Ratio massique billes:poudre de 4:1 (industriel)
BR-6	5	140	9	30	Les billes occupent 30% de l'espace (le maximum)
BR-7	5	140	9	90	30 min - 5 min repos - 30 min - 5 min repos - 30 min

Bille de 5 mm de diamètre - masse 0.47 g, surface 78.54 mm^2
Bille de 10 mm de diamètre - masse 3.09 g, surface 316.16 mm^2

Les paramètres à optimiser sont : la vitesse de rotation du broyeur, le temps de broyage et surtout le ratio de remplissage des billes, de la poudre et du vide par rapport au volume de la chambre de broyage. L'un des paramètres les plus importants est l'énergie spécifique qui sera transmise à la poudre durant le broyage [149].

Des billes d'oxyde de zirconium ont été utilisées pour le broyage, permettant de limiter les risques de contamination. La taille des billes est également importante. Les premiers essais ont été réalisés avec des billes de 10 mm de diamètre qui se sont avérées un peu trop grosses pour la taille du

contenant et qui ne permettaient pas un mouvement suffisant pour une réduction de taille importante des particules. Les essais suivants ont été réalisés avec des billes de 5 mm de diamètre.

Au niveau des recommandations industrielles des équipementiers pour le broyage, la première est un ratio massique billes/ poudre de 4 :1 et la seconde un ratio de remplissage : 1/3 de vide, 1/3 de billes, 1/3 de poudre. Pour les broyages à sec, la recommandation est que le nombre de billes ne dépasse pas 30 % du volume de la chambre, une charge plus importante restreint le mouvement et diminue la qualité du broyage et une charge insuffisante augmente l'abrasion [149]. Les broyages BR-4 et BR-5 respectent le critère massique billes : poudre de 4 :1 et les broyages BR-6 et BR-7 respectent le critère de 30% du volume occupé par les billes.

Tous les broyages ont été réalisés à la vitesse maximale du broyeur de 1080 rpm, ce paramètre n'est pas réglable. Des temps de broyage de 30 minutes et 90 minutes ont été testés. Le temps de 90 min est divisé en 3 sections de 30 minutes et d'un refroidissement dans un bain marie d'eau froide car le contenant surchauffe.

La qualité des broyages a été évaluée au niveau de la réduction de taille des particules par une analyse par granulométrie laser. Cette réduction de taille des particules a également été visualisée en microscopie électronique à balayage (MEB). Des vérifications ont également été faites afin de s'assurer que la morphologie des particules n'ait pas été altérée de même qu'il n'y ait pas de contamination par les billes de broyage. Ces vérifications ont été effectuées respectivement en microscopie électronique à transmission haute résolution (HR-MET) et la composition des particules de broyage via une analyse X.

La **Figure 4.6** illustre les résultats obtenus lors de l'analyse par granulométrie laser. La **Figure 4.6a** montre la distribution volumique des particules et la réduction de taille des particules pour les broyages BR-3 à BR-7. Le meilleur broyage, qui permet d'avoir une proportion de fines plus importante est le broyage BR-7. La **Figure 4.6b** met l'accent sur les différences entre les particules brutes et les particules broyées BR-7 ainsi que le pourcentage volumique cumulatif. La taille médiane des agglomérats passe d'environ 400 μm à 20 μm comme l'illustre la **Figure 4.6c**. Également, le broyage BR-7 permet d'obtenir une plus grande quantité de particules fines.

La **Figure 4.7** montre la réduction importante de taille entre les agglomérats de particules rCB_NF avant et après broyage BR-7 en microscopie électronique à balayage (MEB). La texture de surface

des particules est similaire avant et après broyage comme l'illustre respectivement les **Figure 4.7c** et **Figure 4.7d**.

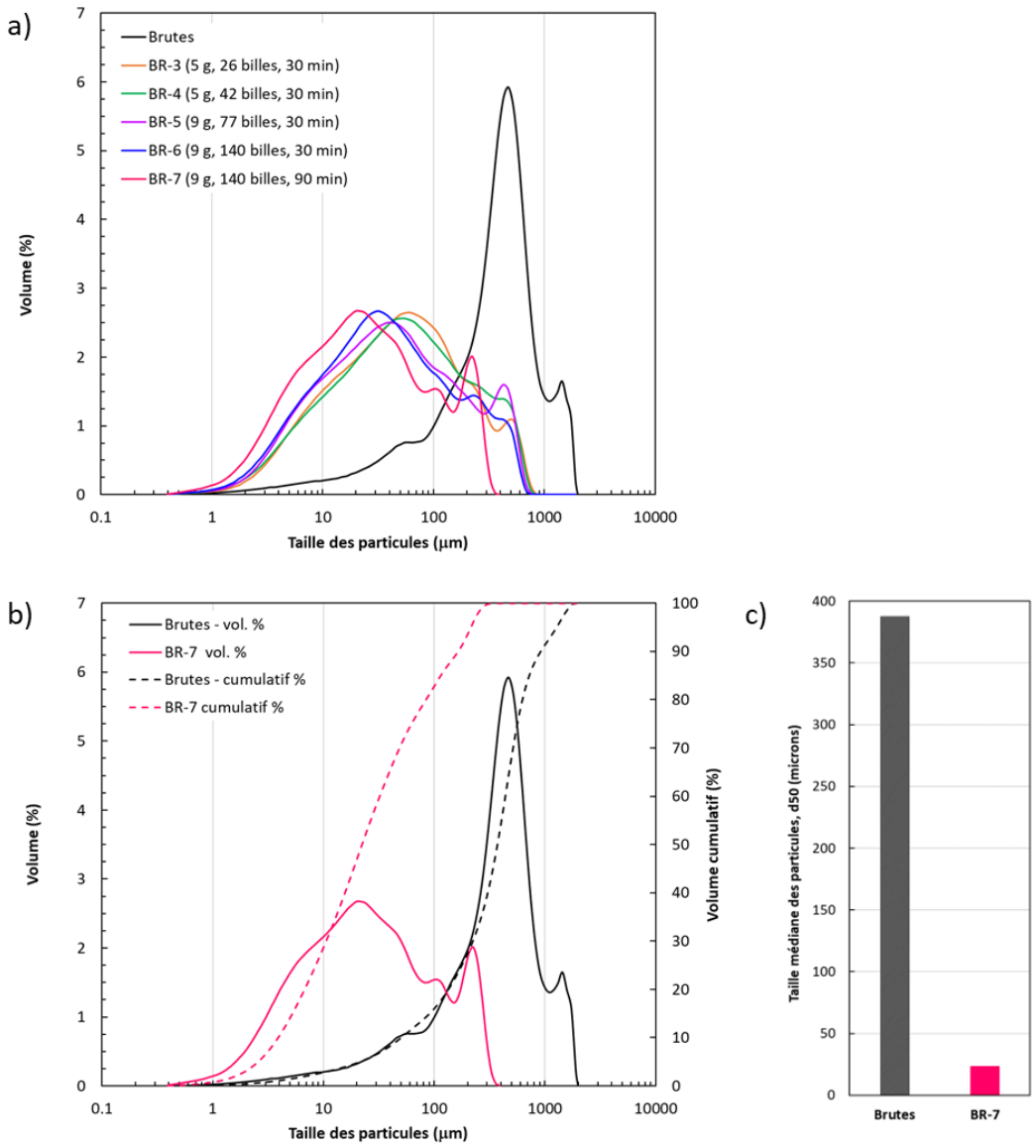


Figure 4.6 Analyses en granulométrie laser des particules broyées : a) % volumique des particules des broyages BR-3 à BR-7, b) % volumique et % volumique cumulatif des particules brutes et BR-7, c) taille médiane des particules brutes et broyées BR-7.

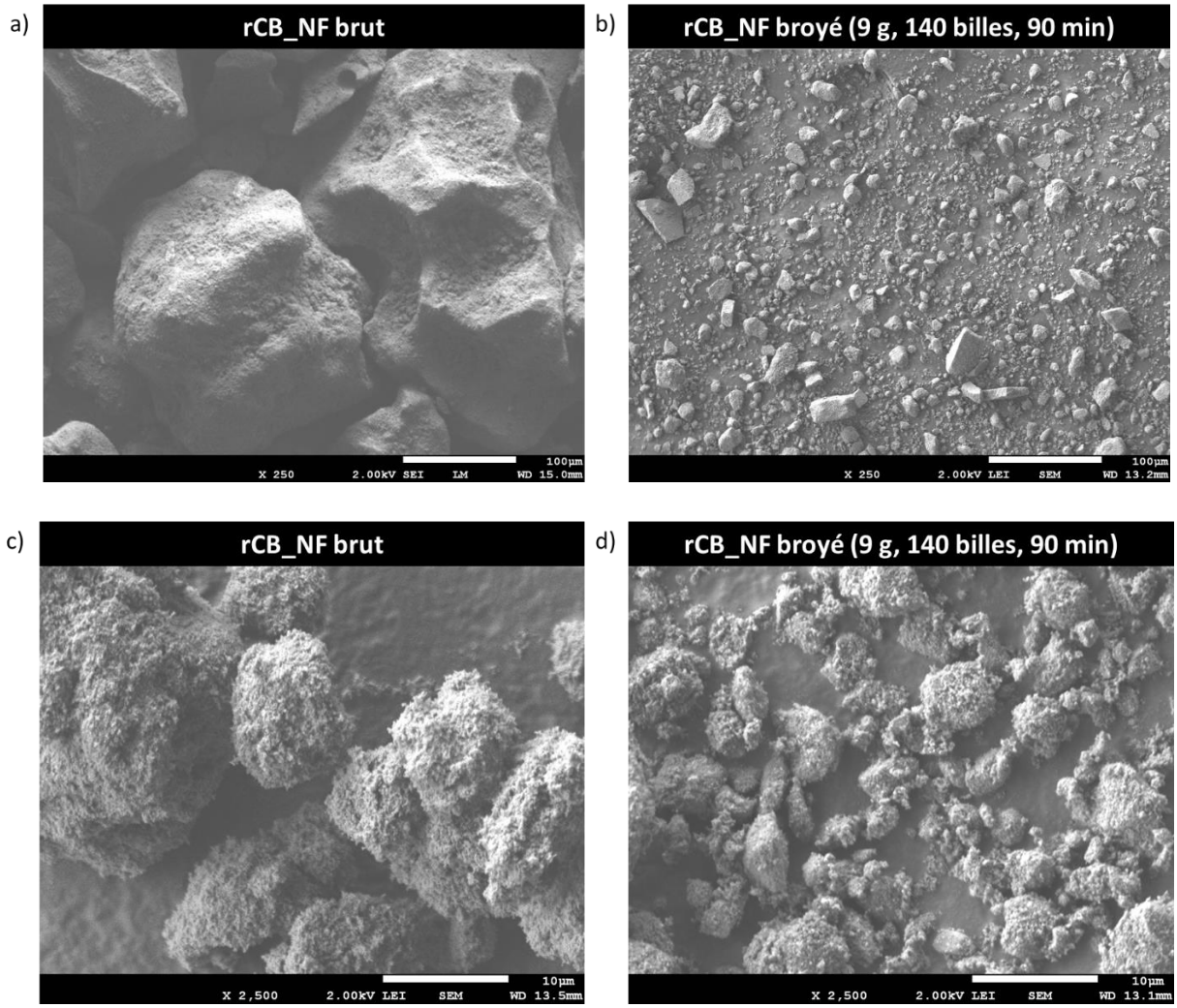


Figure 4.7 Images MEB des particules rCB_NF brutes avant broyage et après de broyage BR-7 : a-b) échelle de 100 µm et grossissement 250x, c-d) échelle de 10 µm et grossissement 2500x.

La **Figure 4.8** montre la morphologie en microscopie électronique à transmission HR-MET des particules de rCB_NF avant et après le broyage BR-7. La morphologie est identique, le broyage ne semble donc pas affecter la structure de la particule mais seulement la réduction de la taille des agglomérats.

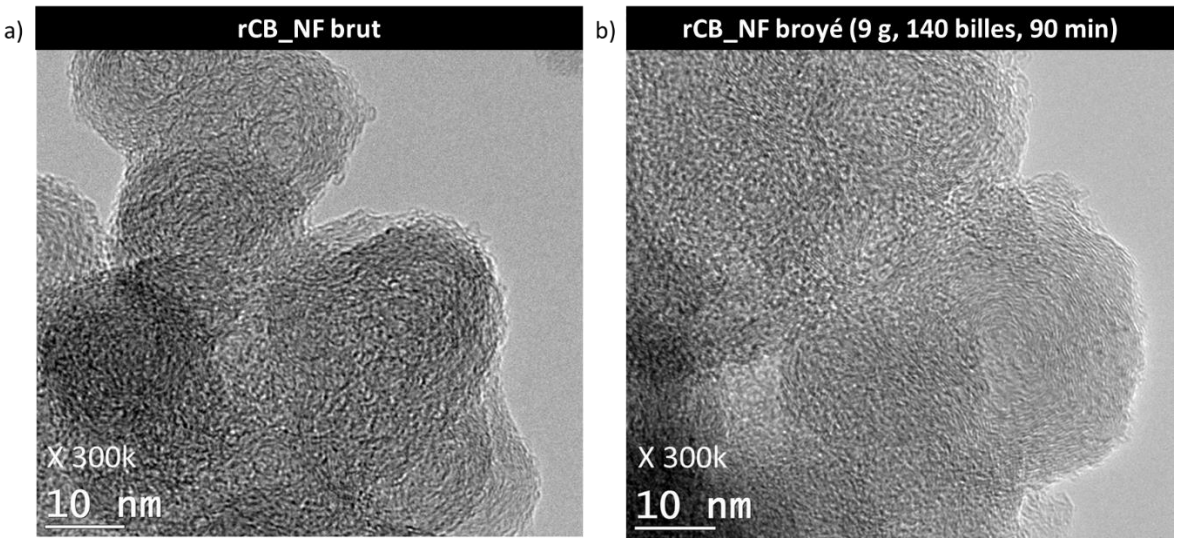


Figure 4.8 Images HR-MET des particules rCB_NF brutes : a) avant broyage, b) après le broyage BR-7 (9 g, 140 billes, 90 min). Échelle de 10 nm et grossissement de 300k.

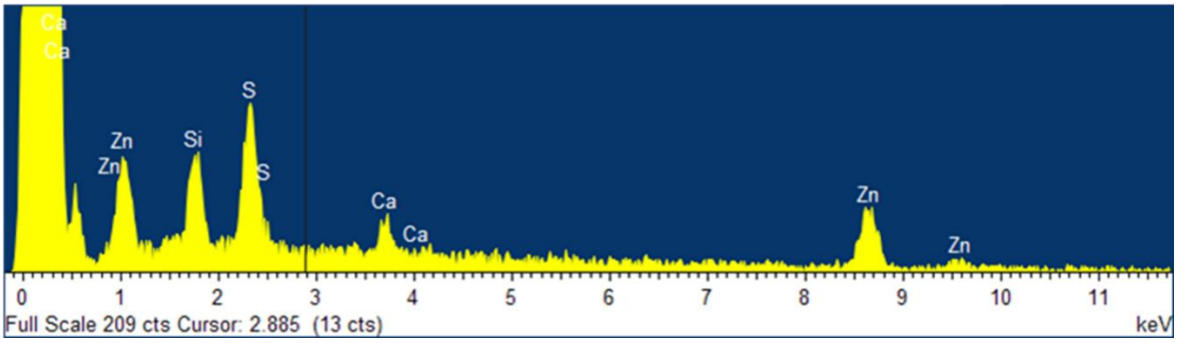


Figure 4.9 Spectre MEBE EDS-X des particules rCB_NF broyées BR-7.

La contamination possible des particules pas les billes de broyage a également été vérifiée avec une analyse EDS-X sur différentes zones des particules broyées. Un résultat d'une analyse X est présenté à la **Figure 4.9**. Le carbone a été enlevé de la liste des éléments pour une meilleure visualisation des autres composants; le carbone étant le principal constituant du rCB_NF et se retrouve également sur le ruban adhésif maintenant les particules en place sur le porte échantillon. Les principaux constituants des particules sont le zinc, le soufre et le calcium comme l'illustre la **Figure 4.9**. Aucune des analyses n'a révélé la présence d'oxyde de zirconium, matière constituant les billes de broyage. Les autres éléments détectés sont issus du résidu solide en sortie de réacteur de pyrolyse (voir **Tableau 3.3**).

Le broyage BR-7 est celui qui a permis de réduire au mieux la taille des agglomérats par une méthode du broyage à sec avec un mélangeur planétaire à billes. Les particules broyées sont de l'ordre de la micro-échelle avec des fines de l'ordre de la nano-échelle. Le composite fabriqué aura donc un renforcement entre la micro et la nano-échelle lors du compounding et cette réduction de taille des particules sera améliorée par les forces de cisaillement qui seront engendrées durant l'extrusion.

Toutes les fabrications composites à venir à base de noir de carbone d'origine pyrolytique seront effectuées avec le noir de pyrolyse broyé selon les paramètres du broyage BR-7.

4.4 Fabrication des composites par extrusion

La **Figure 4.10** illustre les différents processus de fabrication composite ainsi que le cheminement qui suit pour les études de vieillissement accéléré. Les mélanges composites ont été réalisés en extrusion.

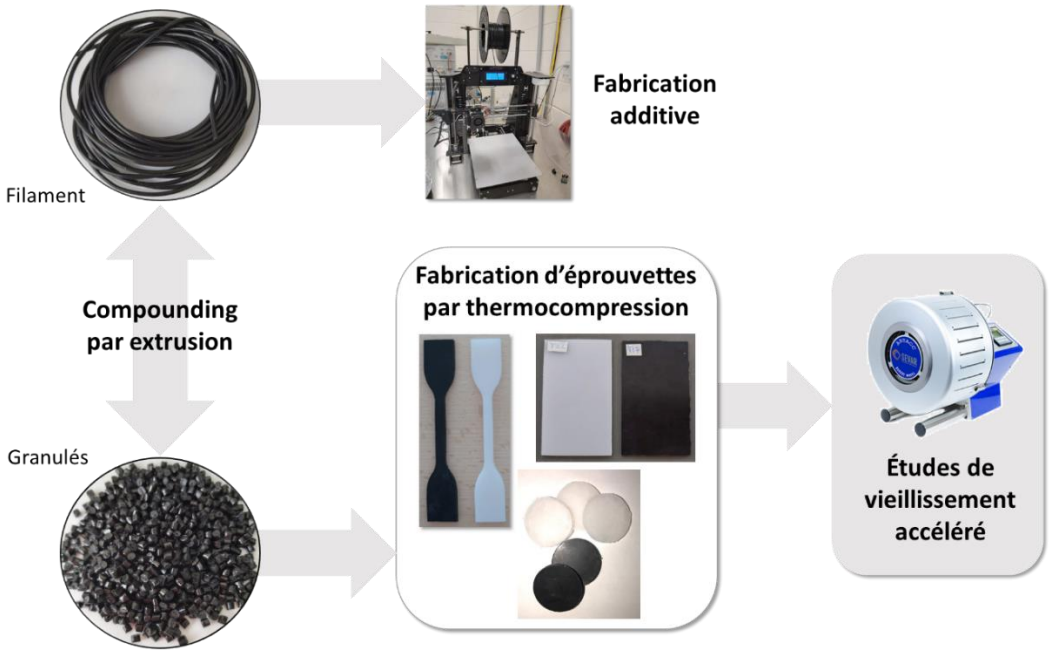


Figure 4.10 Fabrication des composites et des éprouvettes tests.

Le processus d'extrusion a permis de fabriquer des granulés et du filament pour la fabrication additive :

- Les granulés sont fabriqués à partir d'un filament extrudé qui est découpé dans un granulateur. Les granulés ont été moulés par thermocompression pour la fabrication des

éprouvettes pour les différentes caractérisations. Les plaques utilisées pour les études de vieillissement ont été fabriquées à partir des granulés thermocompressés. Cette étude de durabilité est présentée au Chapitre 5.

- Le filament pour la fabrication additive est un filament homogène au niveau de son diamètre (1.75 mm), il est mis en bobine sur une enrouleuse. La fabrication additive sera abordée au Chapitre 6.

L'optimisation des paramètres du procédé d'extrusion est faite par rapport à l'aspect du filament obtenu en sortie de filière. Il doit être souple et homogène et ne pas présenter de défauts de volume ou de surface et il ne doit pas non plus se casser. Les instabilités d'écoulement en sortie de filière sont courantes et peuvent être supprimées pas différents réglages tant au niveau de la machine (débit, température) que des interactions avec le mélange [181]. Les paramètres d'extrusion sont intimement liés au matériau extrudé et les ajustements sont faits de manière progressive au fur et à mesure de l'opération.

Les températures des différentes zones de l'extrudeuse sont ajustées 1 heure avant le début de la fabrication afin d'assurer une stabilité thermique. Le choix de départ du profil des températures des 8 zones de l'extrudeuse a été basé sur un profil qui a déjà utilisé pour du HDPE par le laboratoire, avec cette extrudeuse TSE. Les températures de mise en forme du polyéthylène se situent entre 185°C et 200°C. À de telles températures, il n'y a habituellement pas de dégradation; l'extrusion est un processus rapide et le polymère ne passe pas plus de 1-2 minutes à ces températures. Comme le cisaillement avec les vis implique un chauffage local, la température peut monter jusqu'à 50°C au-dessus de la température nominale d'opération. Ces points chauds seraient négligeables au niveau de la dégradation thermique du PE [108].

En début d'extrusion, les granulés vierges de HDPE sont acheminés à l'appareil. Les ajustements sont effectués au niveau de la vitesse des vis, de l'alimentation en granulés, de la tension exercée sur le fil dans le bac de refroidissement et de son acheminement vers le granulateur (ou l'enrouleuse). Une vérification de la viscosité des granulés vierges HDPE et des composites a été faite en rhéologie et détaillée à l'**Annexe E**. De manière générale, le HDPE et les composites contenant 3 et 6 % massique en noir de carbone ne présentent pas de différences notoires au niveau de leur viscosité d'écoulement. Par conséquent, les réglages qui sont effectués avec le HDPE pour

l’extrusion sont globalement les mêmes pour la fabrication des composites, avec quelques ajustements mineurs comme la vitesse des vis.

Pour l’extrusion composite, un prémélange des granulés HDPEref et de la poudre de noir de carbone est réalisé dans des petits pots de 250 g. Le contenu de ces pots est introduit progressivement dans l’extrudeuse, une attention particulière est portée au niveau de la trémie afin qu’elle soit constamment remplie de matière, ceci afin d’éviter une interruption dans la fabrication du filament en sortie de filière. Plusieurs techniques ont été testées pour le mélange de granulés HDPE-poudre et c’est celle du prémélange dans les petits pots qui a été retenue; elle garantit le mieux l’apport constant en matière première à l’extrudeuse ainsi qu’un pourcentage constant en poudre dans le composite pour les quantités produites.

Une vérification a été faite sur le besoin d’ajouter ou non un stabilisant thermique pour l’extrusion. Une étude, présentée à l’**Annexe F**, traite de l’impact thermique des différents procédés qui sont utilisés dans le cadre de ce projet. Le HDPE et le composite fait à partir de 3 % de noir de pyrolyse, fabriqués selon les différents processus, ont été testés en DSC. Les résultats ont démontré que l’extrusion était le processus le moins impacté thermiquement et que la thermocompression, était celui qui apportait le plus de changements au niveau de la cristallinité des produits; cette variation reste cependant aux limites des incertitudes de mesure. Il a donc été décidé de ne pas rajouter de stabilisant thermique additionnel pour la fabrication des composites.

En début d’extrusion de chaque produit, les deux premières longueurs d’extrudeuse de filament sont mises de côté, de façon à assurer un filament homogène. Par la suite, le filament produit est acheminé au granulateur pour y être découpé et les granulés de HDPE ou de composite sont récupérés.

Le filament utilisé pour la fabrication additive est fabriqué lors d’une seconde extrusion à partir des granulés HDPE et composites résultants de la première extrusion. Étant donné que l’homogénéité du fil de 1.75 mm est cruciale, l’utilisation de l’alimentation automatique (*Feeder*) est nécessaire. Ceci permet de garantir un apport constant de matière à l’extrudeuse. Il faut noter que le *Feeder* n’est pas un mélangeur, ce qui explique qu’il n’ait pas été possible de l’utiliser pour la première extrusion où la poudre a dû être mélangée aux granulés HDPEref.

La tension du fil ainsi que son diamètre de 1.75 mm sont ajustés au niveau de l’enrouleuse au moyen d’une roulette. Le diamètre est vérifié avec un pied à coulisse numérique. Comme pour la

première extrusion (extrusion des granulés), tous les ajustements sont réalisés avec le filament produit à partir des granulés HDPE avant les granulés composites. De la même manière que pour la fabrication des granulés composites, les deux premières longueurs d'extrudeuse sont mises de côté afin de s'assurer de l'homogénéité du filament. Par la suite, il est récupéré sur la bobine de l'enrouleuse. Cette bobine sera utilisée directement avec l'imprimante 3D pour la fabrication des pièces.

La **Figure 4.11** présente quelques défauts qui ont nécessité des réglages au niveau du processus d'extrusion. Le défaut de volume a pu être évité notamment par l'utilisation du *Feeder* qui permet de garantir un apport constant en matière première et un diamètre de filament homogène. Le défaut de surface appelé peau de requin (*sharkskin*) a pu être supprimé en augmentant la vitesse d'extrusion.

Défaut de volume **Défaut de surface**

Figure 4.11 Défauts d'extrusion présents en sortie de filière.

Le **Tableau 4.2** présente le résultat de l'optimisation des paramètres pour la fabrication des granulés composites et du filament pour l'impression 3D.

Trois types de composites ont été fabriqués : à base de noir de carbone commercial CBc_EP100, à base de noir de pyrolyse non fonctionnalisé rCB_NF et à base de noir de pyrolyse fonctionnalisé rCB_F370. Le *compounding* a été effectué à deux pourcentages : 3 % et 6 % massique. Le **Tableau 3.6** du Chapitre 3 détaille les fabrications réalisées ainsi que la nomenclature utilisée. Des granulés vierges de HDPE ont également été extrudés. Ces granulés appelés HDPEext (ou HDPE) sont utilisés comme comparatifs pour les différentes caractérisations. Ils présentent l'avantage d'avoir le même historique thermique que les composites. La **Figure 4.12** illustre des granulés et du filament produit pour HDPE et pour le composite R3 (3% rCB_NF).

Tableau 4.2 Paramètres d'extrusion optimisés pour la fabrication des granulés composites et du filament pour la fabrication additive

Température (°C) dans les différentes zones de l'extrudeuse							
Zone 1	**Zone 2**	**Zone 3**	**Zone 4**	**Zone 5**	**Zone 6**	**Zone 7**	**Zone 8**
180	180	185	185	190	190	195	200
Vitesse de la vis (rpm)							
Granulés vierge HDPE		Granulés composite (3 et 6 wt.%)			Filament composite 1.75 mm (3 et 6 wt.%)		
60		55			42		
Autres ajustements pour l'extrusion du filament 1.75 mm (impression 3D)							
Alimentation (feeder):		4%					
Vitesse de l'enrouleuse:		maximum					

HDPE extrudé **Composite extrudé R3**

Figure 4.12 Granulés et filaments résultant de fabrication par extrusion : HDPE et R3

4.5 Fabrication des éprouvettes par thermocompression

Les plaques (et éprouvettes) de HDPE et des composites ont été réalisées à partir des granulés extrudés. Les granulés sont répartis dans un moule muni d'un cadre de dimensions intérieures de 11 x 17 cm et d'épaisseur de 2 mm (ou 3 mm). Les dimensions du moule sont limitées par les dimensions des plateaux de la presse chaude Carver. Ce moule cadre contenant les granulés est mis entre les plateaux d'une première presse Carver. Les températures des plateaux du haut et du bas de la presse sont préchauffés environ 30 minutes avant le moulage. Cette presse est munie d'une enceinte, qui n'est cependant pas isolée. Ceci est une limite à considérer au niveau du contrôle en température. La pression de la presse chaude est ajustée au moyen d'un levier manuel.

Le moulage se fait dans un premier temps à basse pression, permettant la fusion des granulés, puis à haute pression. Le moule cadre contenant les granulés fondus et compressés est refroidi dans une seconde presse à température ambiante. Le refroidissement est effectué à haute pression. Il n'y a pas de contrôle en température pour cette presse, seulement un contrôle de la pression via un levier manuel.

Une optimisation a été réalisée de manière à obtenir des plaques homogènes avec le moins de défauts possible. Cette optimisation a été réalisées avec le HDPE étant donné qu'il est translucide et permet de visualiser les bulles et porosités, ce qui n'est pas le cas des composites à base de noir de carbone. Les résultats de cette optimisation ont été utilisés pour le thermoformage des plaques composites.

Certaines variables seulement peuvent être optimisées. Ces variables ont été classées selon leur importance par rapport à la qualité des plaques, la variable 1 étant celle qui aura le plus d'impact et la variable 4 celle qui en aura le moins :

- Variable 1 : la température de la presse chaude
- Variable 2 : la transition entre la basse pression BP de 500-750 lbs (0.23-0.34 tonnes) à la haute pression HP de 5000-7500 lbs (2.27-3.40 tonnes)
- Variable 3 : temps de maintien à haute pression HP
- Variable 4 : temps de maintien à basse pression BP

La **Figure 4.13** illustre la manière dont l'optimisation est faite. La variable 1, la température de la presse chaude est la première à être optimisée. Un choix de 4 températures entre 160 et 190°C est fait; la température de 160°C étant la température minimale permettant de faire fondre les granulés. Les autres paramètres sont fixes; leurs valeurs sont celles déterminées par les premiers essais en thermocompression. Pour cette première optimisation, le choix de température de 170°C s'est avéré le plus adéquat. Au-delà le polymère devient trop liquide et s'écoule hors des plateaux. Cette température de 170°C (variable 1) est fixée et l'optimisation de la variable 2, la manière dont se fait la transition entre la basse pression BP est la haute pression HP, peut être faite, et ainsi de suite. Les choix résultants de chacune des optimisations de variables sont fixés pour l'optimisation suivante, ils sont en rouge à la **Figure 4.13**.

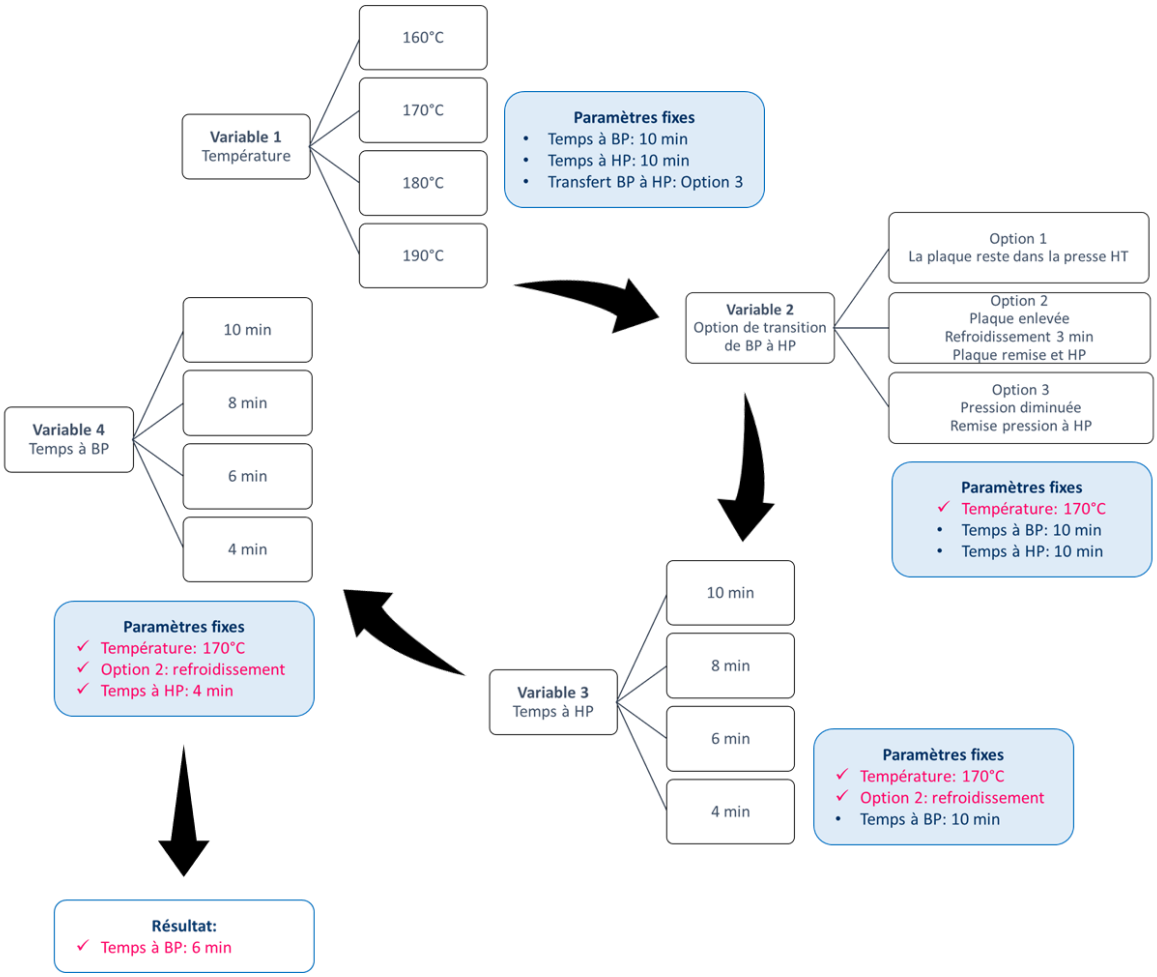


Figure 4.13 Schéma expérimental d'optimisation du thermoformage.

La procédure finale pour la thermocompression des plaques à partir des granulés résultant de l'optimisation, et qui sera utilisée pour les fabrications dans cette thèse, est la suivante :

1. Préchauffer les plateaux de presse à 170°C
2. Remplir le moule cadre avec les granulés de HDPE ou composite
3. Insérer le moule cadre entre les plateaux de la presse
4. Rapprocher les plateaux et mouler à basse pression 500-750 lbs (0.23-0.34 tonne) pendant 6 minutes
5. Sortir le moule de la presse et le laisser à température ambiante 3 minutes, puis le remettre dans la presse et appliquer la haute pression 5000-7500 lbs (2.27-3.40 tonnes) pendant 4 minutes.

6. Sortir le moule de la presse chaude et le mettre dans la presse à température ambiante, sous pression de 7500 lbs (3.40 tonnes). Laisser la pression pendant 10 minutes, ce temps correspond au refroidissement de la plaque.

La **Figure 4.14** illustre les différences entre une plaque HDPE non optimisée et une plaque optimisée. Les bulles très présentes en périphérie et au centre de la plaque non optimisée ont presque entièrement disparues pour la plaque optimisée.

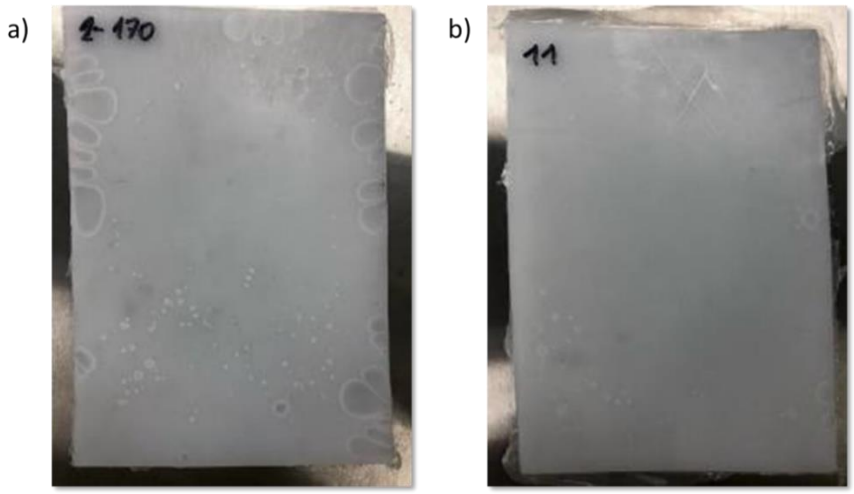


Figure 4.14 Résultat de l'optimisation de la thermocompression avec le HDPE : a) avant optimisation, b) après optimisation.

4.6 Caractérisation des éprouvettes fabriquées par thermocompression

4.6.1 Mesure de la cristallinité initiale

La cristallinité initiale du HDPE extrudé et des composites extrudés à base de noir commercial et de noir de pyrolyse a été évaluée en DSC et en spectroscopie infrarouge en mode ATR. Le taux de cristallinité en DSC est calculé avec l'équation 4.3 et l'enthalpie de fusion de la courbe du flux de chaleur total.

Pour la détermination du taux de cristallinité en FTIR-ATR, la méthode de Zerbi et al. [182] a été utilisée, le taux de cristallinité X_c se calcule de la manière suivante :

$$X_c\,(\%) = 100 - \left(\frac{\left(1 - {}^{I_a}/_{I_b}\right)/_{1.233}}{1 + {}^{I_a}/_{I_b}} \times 100 \right) \tag{4.4}$$

Avec I_a et I_b l'aire des bandes d'un même doublet cristallin-amorphe et la constante 1.233 correspond à la relation des intensités des bandes pour un HDPE 100% cristallin. Le choix de l'utilisation de l'aire des bandes plutôt que leur intensité permet d'avoir une mesure plus précise au niveau quantitatif qui est moins sensible à la forme des bandes et à la température [183]. Le doublet 730-720 cm^{-1} associé au doublet cristallin-amorphe de la rotation C-H a été choisi préférentiellement au doublet 1474-1464 cm^{-1} associé au doublet cristallin-amorphe du cisaillement C-H [130]. La région 730-720 cm^{-1} est plus stable et sera moins affectée lors des études de vieillissement qui suivront notamment par le développement de la région carbonyle à 1850-1500 cm^{-1}. La cristallinité mesurée en IR est plus sensible à la conformation et à l'organisation des chaînes moléculaires du polymère semi-cristallin [183]. La cristallinité mesurée en DSC est dépendante du phénomène de fusion, recristallisation et revenu ainsi que la manière dont l'enthalpie de fusion est intégrée [131].

La **Figure 4.15** illustre la manière donc les mesures de cristallinité sont réalisées par les méthodes DSC et infrarouge. La **Figure 4.16** montre les résultats du taux de cristallinité moyen calculé selon les deux techniques : DSC et IR pour les différents matériaux fabriqués par extrusion (HDPE et composites).

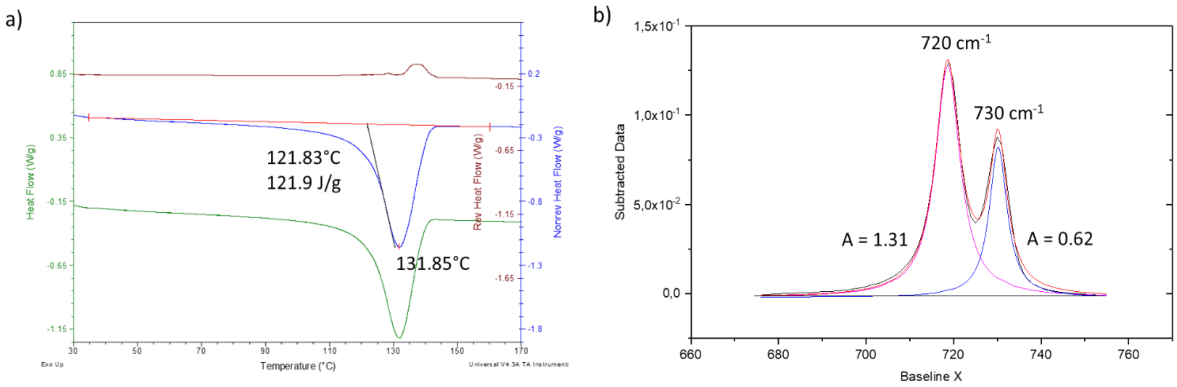


Figure 4.15 Mesure de la cristallinité : a) méthode DSC, b) méthode IR (logiciel OriginPRO).

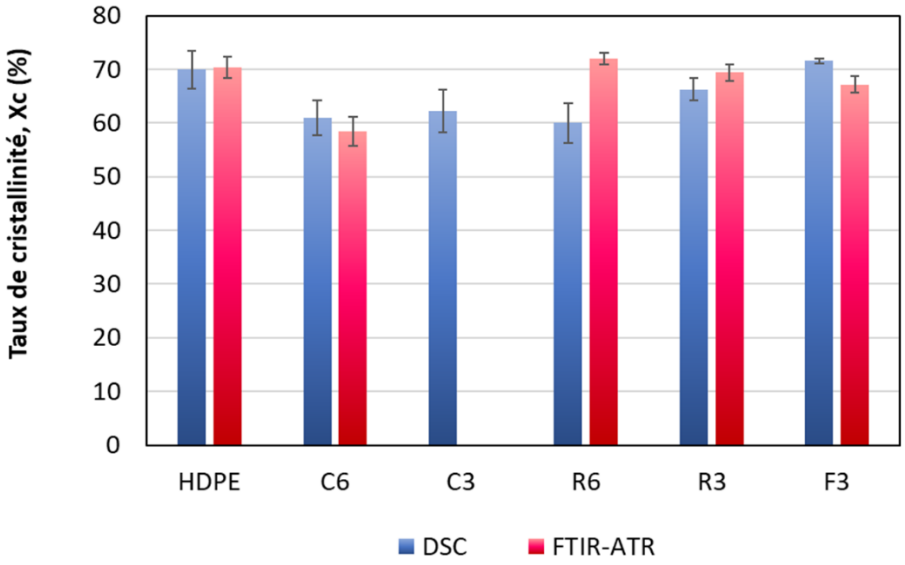


Figure 4.16 Cristallinité initiale du HDPE et des composites fabriqués par extrusion. Mesures réalisées par M-DSC et FTIR-ATR.

Les taux de cristallinité calculés en IR sont comparables à ceux mesurés en DSC et se situe entre 60-70 %, à l'exception du composé R6 pour lequel la cristallinité mesurée en DSC est 12% plus faible que celle mesurée en DSC. Il n'a pas d'explication de cet écart. Les taux de cristallinité des composites à base de noir commercial C3 et C6 sont légèrement plus bas, autour de 60 %, que ceux mesurés pour le HDPE et les composites R3 et F3. Les particules du noir de carbone commercial ont une taille de 20 nm, et sont donc sensiblement plus petites que celles du noir de carbone recyclé broyées. Cette diminution de la cristallinité peut être associée à des changements au niveau de la microstructure du matériau. Les interactions entre les particules et le polymère pourraient modifier la conformation de la structure cristalline du HDPE. Le CB peut agir comme agent de germination et affecter l'organisation de la phase cristalline et la croissance des sphérulites [116, 146].

4.6.2 Caractérisation mécanique en traction

Le HDPE et les composites fabriqués par extrusion-thermocompression ont été évalués au niveau de leurs propriétés mécaniques en traction. La **Figure 4.17** illustre un exemple de courbe contrainte-déformation représentative pour chacun de ces matériaux.

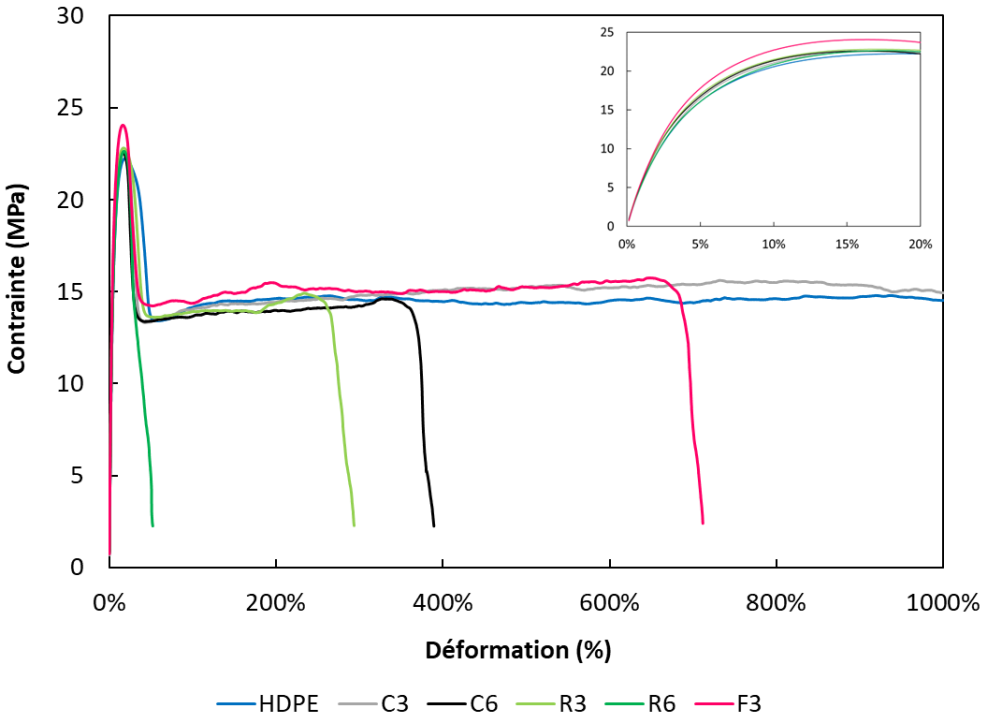


Figure 4.17 Courbes contrainte-déformation du HDPE et des différents composites fabriqués par extrusion-thermocompression.

Le module d'Young, la contrainte maximale, la contrainte à la rupture et l'élongation à la rupture ont été évalués pour ces matériaux et les valeurs moyennes obtenues sont illustrées à la **Figure 4.18**. Chaque moyenne est le résultat de 5 mesures valides avec un bris d'éprouvette dans la longueur calibrée. Le module d'Young (**Figure 4.18a**), la contrainte maximale (**Figure 4.18b**) et la contrainte moyenne à la rupture (**Figure 4.18c**) sont comparables pour le HDPE et les composites. Le module d'Young se situe autour de 600-700 MPa, la contrainte maximale autour de 20-25 MPa et la contrainte à la rupture oscille entre 12 et 14 MPa. L'ajout de particules de noir de carbone de source commerciale ou issue de la pyrolyse n'a pas d'effet notable sur ces paramètres mécaniques. Ces valeurs sont très similaires à celles d'une étude précédente réalisées par Malik et al. [98], réalisée sur les noirs de pyrolyse de chez Pyrovac dispersés dans une matrice HDPE. Les auteurs avaient également fait une comparaison avec un noir commercial et les valeurs du module et de la contrainte maximale étaient comparables. Dans ces travaux, portant principalement sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des composites, il fallait une charge en particules au-delà de 20% pour qu'une hausse significative de la contrainte maximale soit observée. Les travaux de

Deveci et al. [93] sur des composites HDPE-CB présentent également des valeurs du même ordre pour la contrainte maximale.

Le comportement mécanique des échantillons étudiés se différencie au niveau de l'élongation à la rupture (**Figure 4.18d**). Le HDPE de même que le composite C3 présentent tous deux une striction très importante avant rupture et leur élongation moyenne va au-delà de 1000 %. Pour les autres composites, C6, R3, R6 et F3, l'élongation à la rupture a fortement diminuée par rapport au HDPE. Ce graphe met en évidence plusieurs éléments :

- L'effet de charge : la charge à 3 % présente une plus grande élongation à la rupture que celle à 6 % (C3 versus C6 et R3 versus R6). Des observations similaires ont été faites pour du noir commercial et du noir de pyrolyse par Malik et al.[98], l'élongation à la rupture diminuant de moitié avec 5% de noir commercial et de 80% pour 5% de noir de pyrolyse.

- L'effet du recyclage : A charge égale, le composite réalisé à partir du noir de carbone recyclé présente une élongation à la rupture beaucoup plus faible que celle mesurée sur les composites obtenus à partir des noirs de carbone commerciaux (R3 versus C3 et R6 versus C6). Ce comportement s'explique très probablement par une meilleure dispersion du noir de carbone commercial dans la matrice HDPE de par sa distribution de taille plus homogène et nanométrique. Les particules de noir de pyrolyse ayant des tailles plus importantes et moins homogènes, agissent très certainement comme concentrateur de contraintes et fragilisent le composite. Ceci est particulièrement évident pour le composé R6 (voir **Figure 4.17**).

- L'effet de la fonctionnalisation : la comparaison entre le composé R3 et F3 met clairement en évidence l'influence de la fonctionnalisation sur l'élongation à la rupture. La fonctionnalisation améliore de 230% environ l'élongation à la rupture. Ceci peut être attribué à la présence des groupements oxygénés qui ont été greffés en surface des particules de noir de pyrolyse par le processus de fonctionnalisation douce sous flux d'air [147]. La présence de ces groupements pourrait éventuellement jouer sur les interactions particules-particules du noir de carbone et influencer ainsi la dispersion dans le polymère [116].

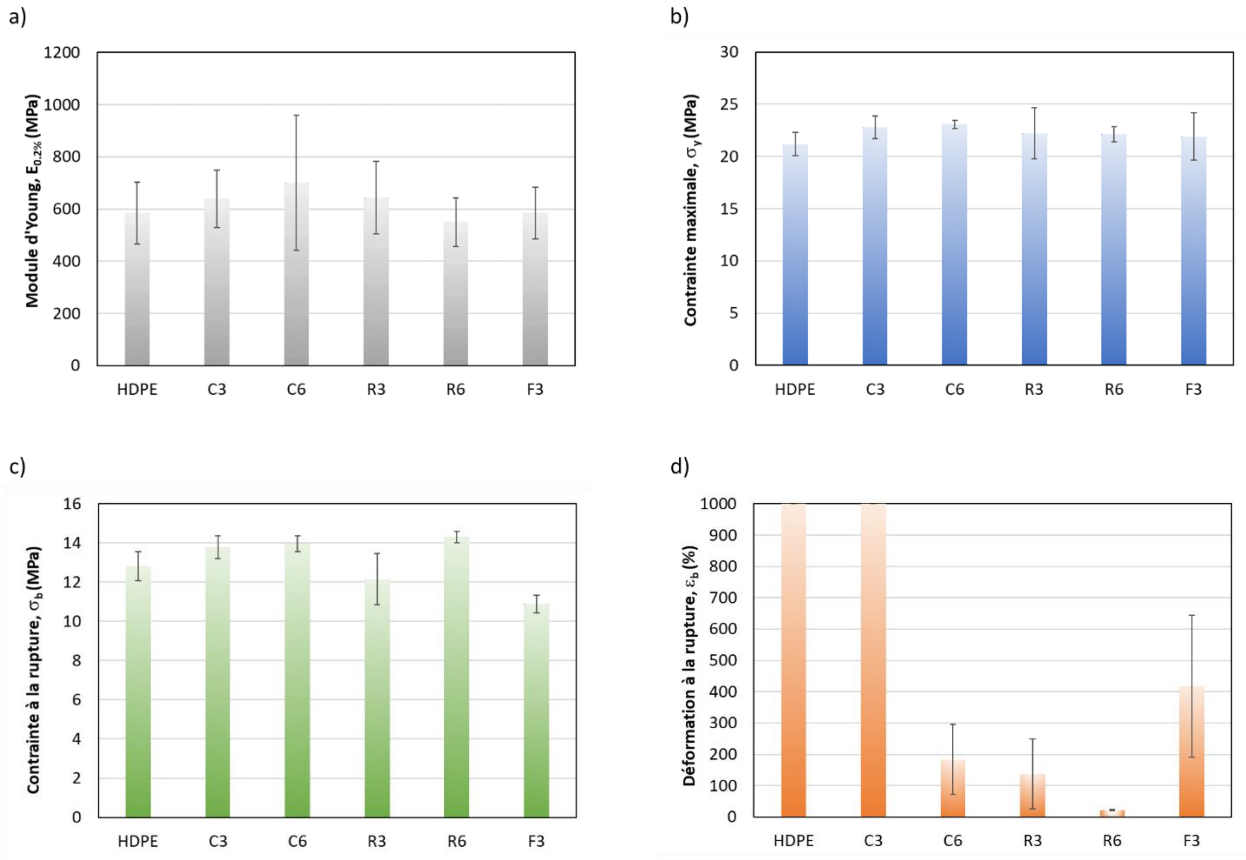


Figure 4.18 Résultats des tests en traction du HDPE et des composites fabriqués extrusion-thermocompression : a) module d'Young sécant $E_{0.2\%}$, b) contrainte maximale σ_y, c) contrainte à la rupture σ_b, d) déformation à la rupture ε_b.

CHAPITRE 5 ÉTUDES DE DURABILITÉ

Les études de durabilité permettent de comprendre l'impact du noir de carbone de pyrolyse sur le vieillissement du HDPE (objectifs 3 et 4). Les échantillons de HDPE et de composites C6, R6, R3 et F3 ont été étudiés en photo-oxydation dans l'enceinte de vieillissement accéléré ARTACC. Périodiquement, ils sont retirés de l'appareil et sont analysés en microscopie, pour la visualisation de l'apparition des craquelures, et en infrarouge pour la visualisation des groupements oxydatifs qui se développent lors du vieillissement. Les études de vieillissement photo-oxydatif se sont déroulées sur une période de 163 jours.

5.1 Évolution topographique des surfaces lors du vieillissement par photo-oxydation

La **Figure 5.1** illustre l'état de surface initial des échantillons. Les surfaces sont lisses, quelques rayures associées à la mise en œuvre sont présentes mais aucune craquelure. Les résultats des changements topographiques liés au vieillissement sont présentés de la **Figure 5.2** à la **Figure 5.6** pour le HDPE et les composites à base de noir de pyrolyse R6, R3 et F3. Le composite à base de noir de carbone commercial C6, ne présente pas de fissures.

L'évolution du vieillissement est présentée par des images en microscopie optique à différentes périodes et pour chaque image un calcul du pourcentage surfacique occupé par les fissures a été associé. Ceci a été réalisé à l'aide du programme d'analyse d'image basé sur les différences de niveau de gris (voir Chapitre 3, **Figure 3.9**) . Ce calcul tient compte de la quantité de fissures ainsi que de leur taille (longueur et largeur). L'image originale et l'image analysée correspondantes sont ainsi présentées respectivement à gauche et à droite pour chacune des figures ainsi que le taux de fissuration associé à l'image.

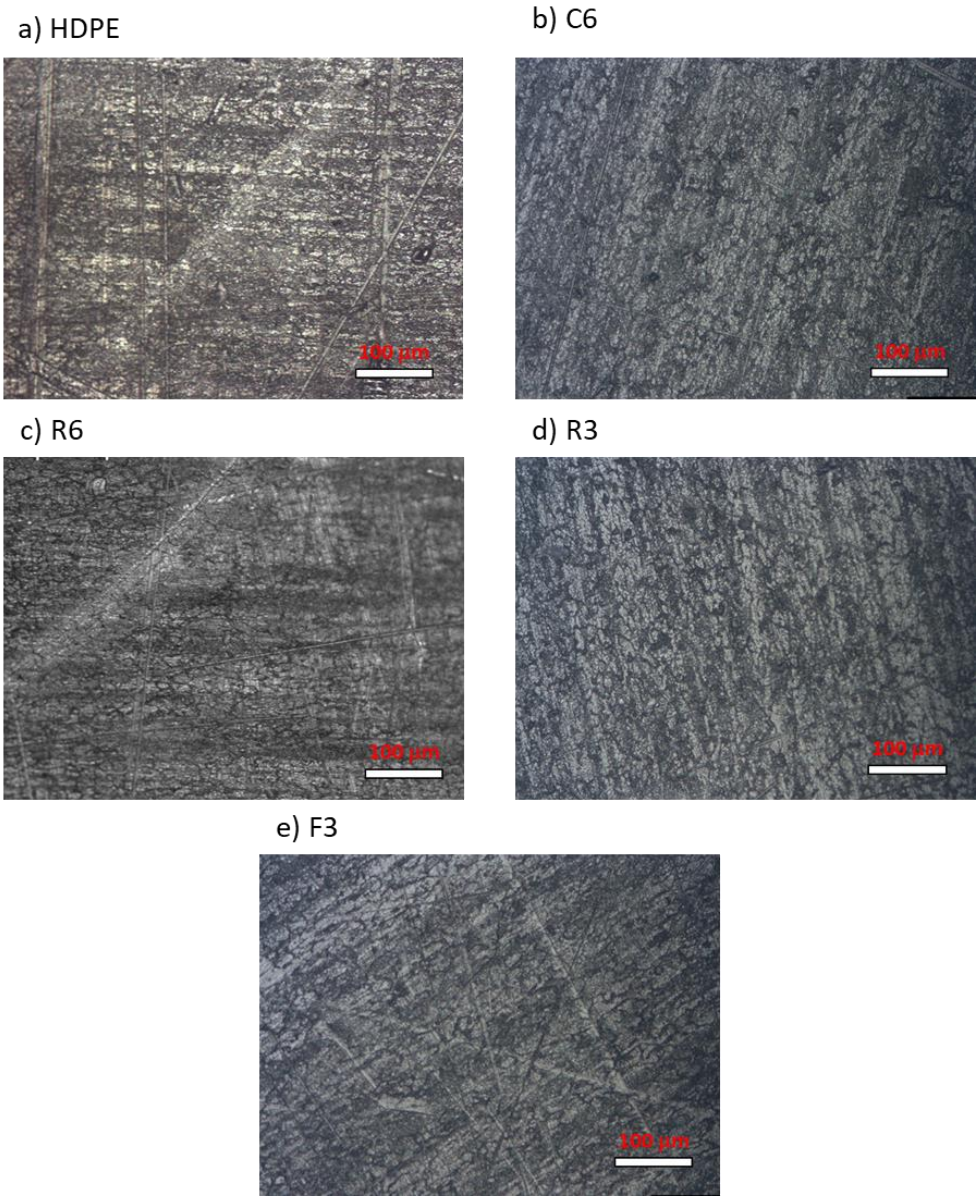


Figure 5.1 État de surface initial des échantillons avant le vieillissement : a) HDPE, b) composite C6 (noir commercial 6%), c) composite R6 (noir de pyrolyse 6%), d) R3 (noir de pyrolyse 3%), e) F3 (noir de pyrolyse fonctionnalisé 3%).

La **Figure 5.2** et la **Figure 5.3** illustrent les changements d'état de surface du HDPE pour la face exposée aux UV et la face non exposée aux UV respectivement. Les premières fissures de la face exposée aux UV (**Figure 5.2**) du polymère apparaissent après 22 jours d'exposition avec un taux surfacique de 0.07 %. La quantité de fissures augmente progressivement pour atteindre 21 % à 114 jours. Au niveau de la face non exposée (**Figure 5.3**), les premières fissures apparaissent après 36

jours avec un pourcentage surfacique de l'ordre de 1 %. Au cours du vieillissement, les fissures se développent et le taux de fissuration atteint 13 % après 114 jours d'exposition.

Les fissures observées sur les faces exposées en non exposées du HDPE sont réparties sur la totalité de la surface des plaques. Avec le temps d'exposition aux UV, les fissures initialement créées s'élargissent mais il y a également apparition de nouvelles fissures. La propagation des fissures dans le HDPE est en effet très importante, des micro-fissures naissent au niveau des macro-fissures et la surface est rapidement entièrement craquelée. Des observations similaires ont été faite lors d'une étude portant sur un copolymère polypropylène-polyéthylène exposé à des conditions de vieillissement accélérées similaires par Pertin et al. [162].

Pour les matériaux composites, aucune des faces non-exposées ne montrent de fissuration pendant le vieillissement.

La **Figure 5.4** présente l'évolution des fissures de la face exposée du composite R6. Les premières fissures apparaissent sur la face irradiée à 64 jours de vieillissement (taux de 2.2 %). Les fissures sont également présentes seulement au centre de la plaque, ce qui pourrait être lié au fait que la plaque est légèrement courbée par son placement dans la roue de l'ARTACC, soumettant ainsi l'échantillon à une contrainte en traction. Les premières fissures s'élargissent pour atteindre 9 % à 114 jours. Il n'y a pas création de nouvelles fissures à partir des macro-fissures, seulement un élargissement des fissures initiales. En périphérie de la plaque, il y a également des zones sans fissures, même après 114 jours d'exposition aux UV.

L'évolution de la fissuration de la face exposée du composite R3 est présentée à la **Figure 5.5**. Les premières fissures apparaissent à 83 jours de vieillissement au centre de la plaque et le taux atteint 5 % à 114 jours. Comme précédemment avec le composite R6, il y a développement de macrofissures mais pas de microfissures. Également la fissuration est présente au centre de la plaque mais en périphérie il y a des zones sans fissures.

La **Figure 5.6** montre l'évolution de la fissuration pour la face exposée du composite F3, réalisé à partir de particules de noir de pyrolyse fonctionnalisées. Les fissurations apparaissent vers 80 jours avec un taux de fissuration de 2.2 %, taux qui croît pour atteindre 4 % à 114 jours. De la même manière que pour les composites R6 et R3, la fissuration est présente au centre de la plaque et certaines zones en périphérie ne présentent pas de fissures.

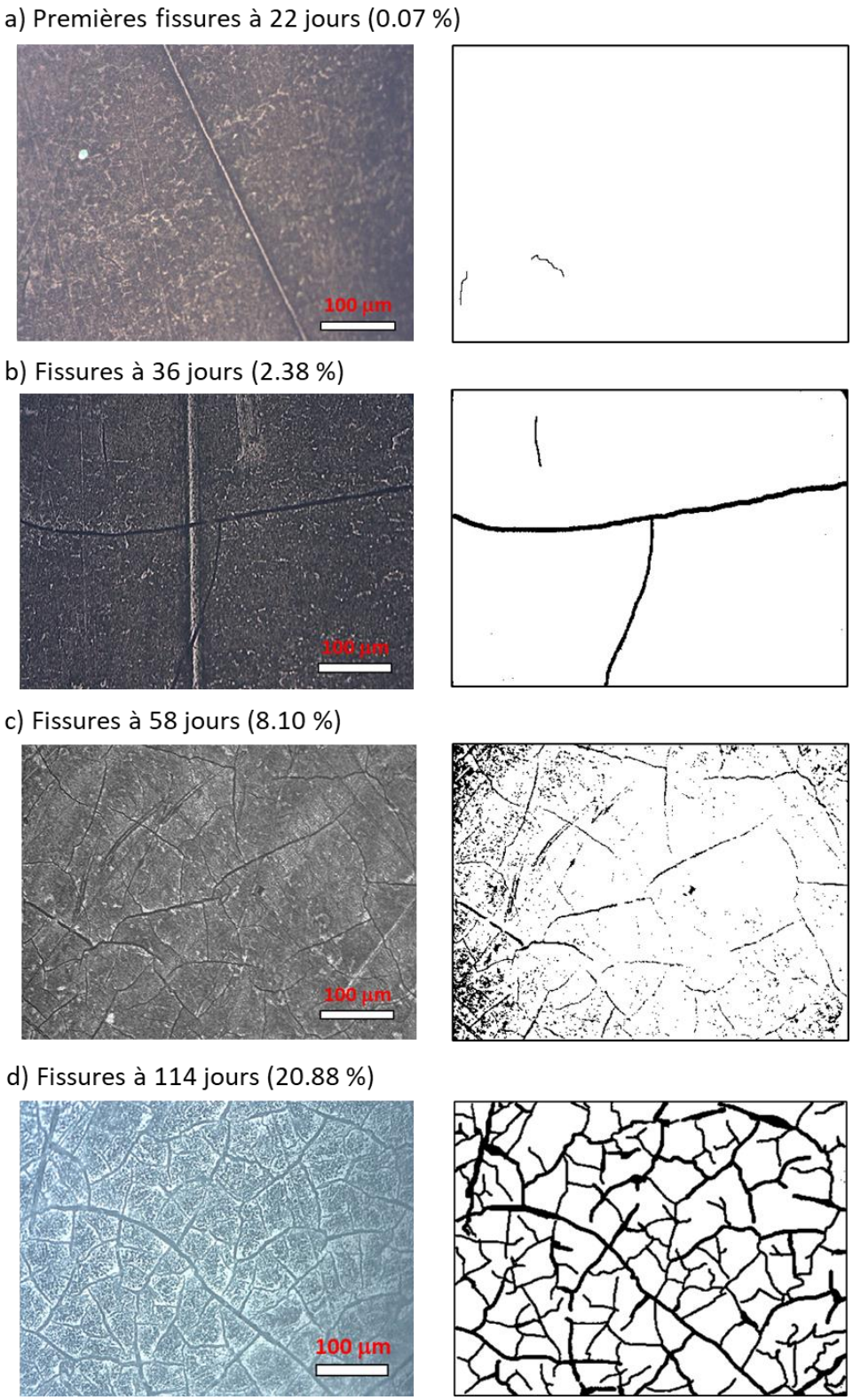


Figure 5.2 Évolution des craquelures lors du vieillissement de la face exposée (Fe) du HDPE. Image originale et image analysée. Pourcentage de fissures calculé pour l'image.

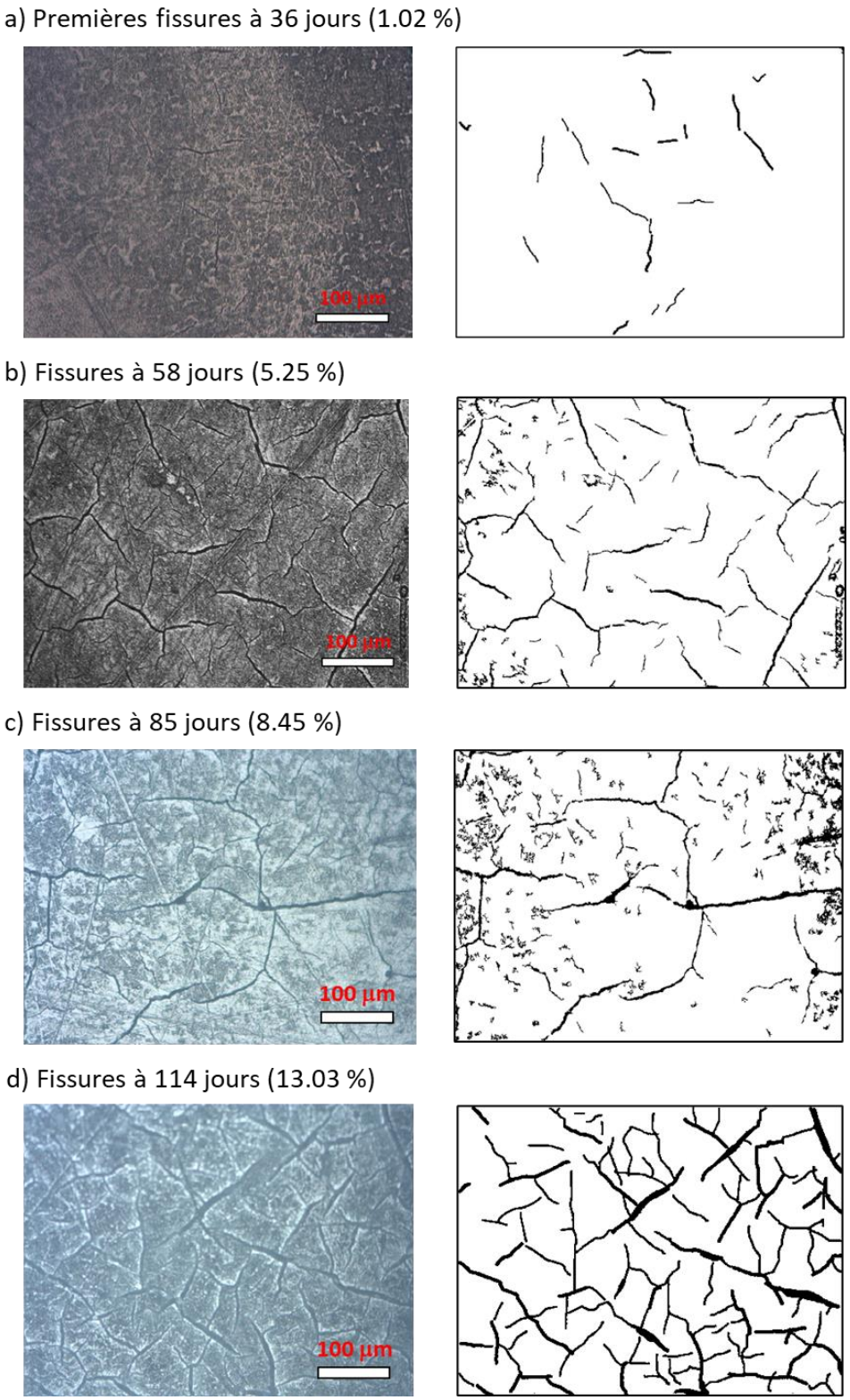
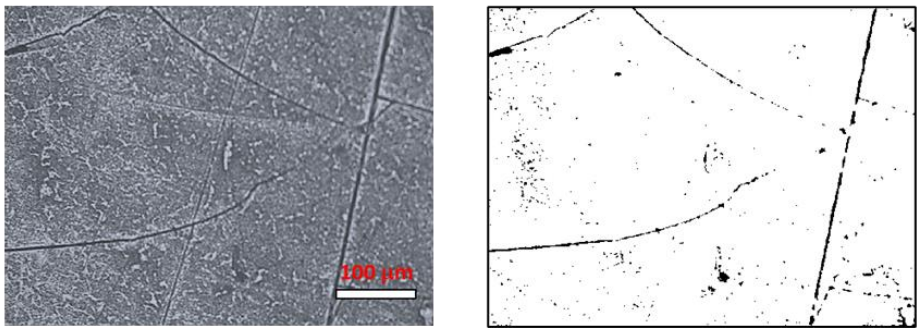
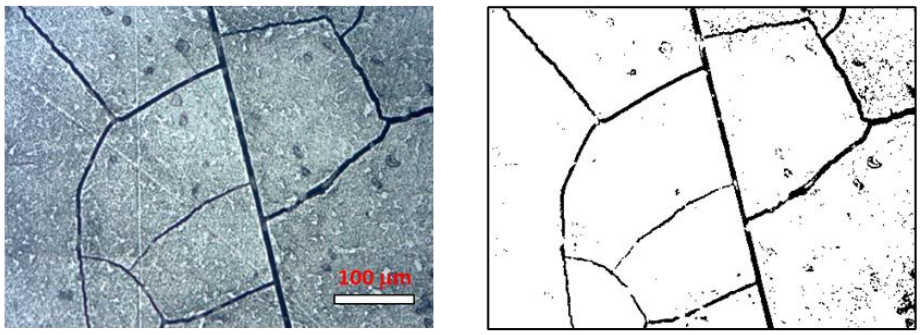


Figure 5.3 Évolution des craquelures lors du vieillissement de la face non exposée (Fne) du HDPE. Image originale et image analysée. Pourcentage de fissures calculé pour l'image.

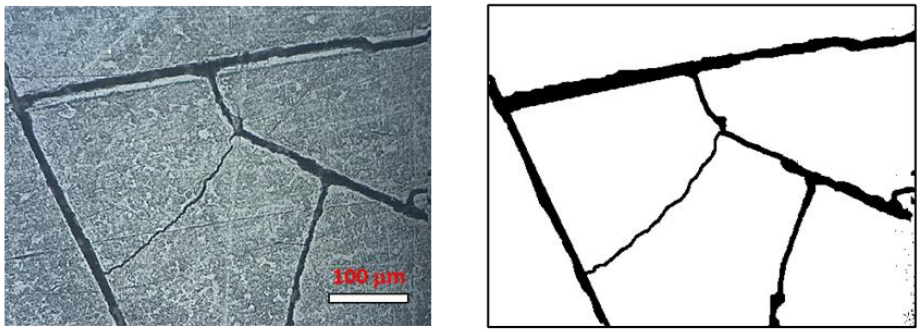
a) Premières fissures à 64 jours (2.18 %)



b) Fissures au centre de la plaque à 85 jours (5.98 %)



c) Fissures au centre de la plaque à 114 jours (8.91 %)



d) Section de la plaque vers les bords sans fissures à 114 jours

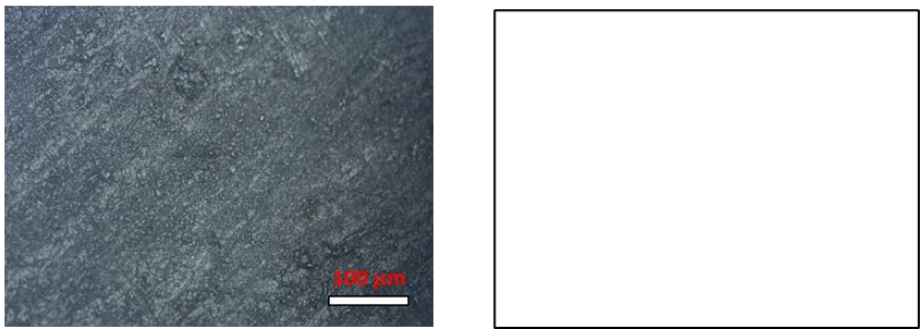
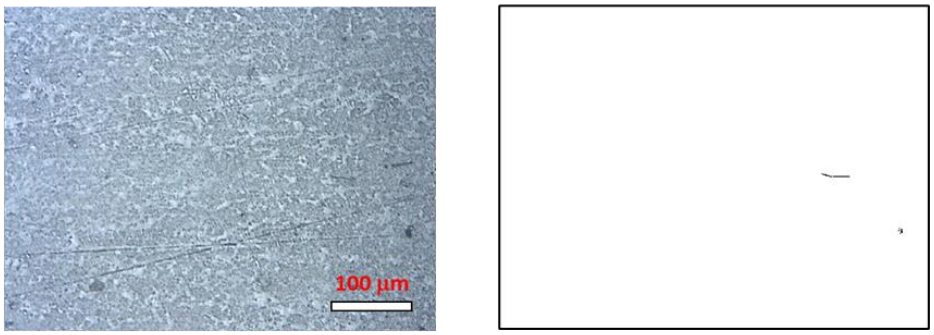
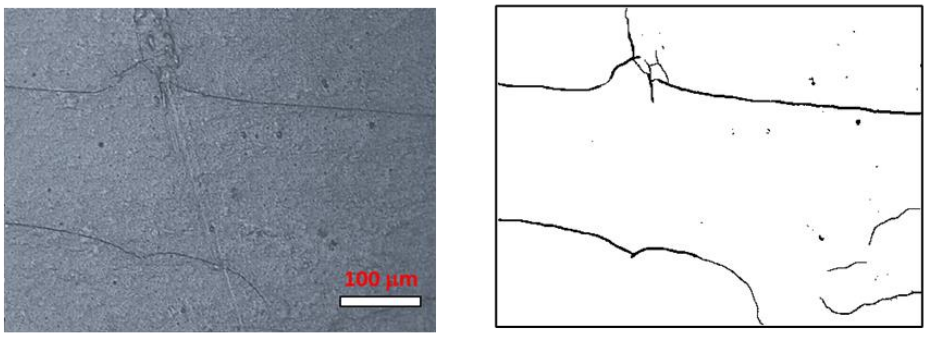


Figure 5.4 Évolution des craquelures lors du vieillissement de la face exposée (Fe) du composite R6. Image originale et image analysée. Pourcentage de fissures calculé pour l'image

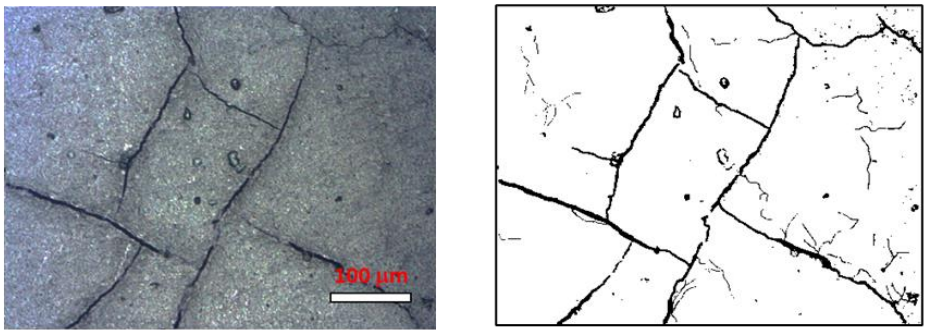
a) Premières fissures à 83 jours (0.03 %)



b) Fissures à 100 jours (1.75 %)



c) Fissures au centre de la plaque à 114 jours (4.93 %)



d) Section de la plaque vers les bords sans fissures à 114 jours

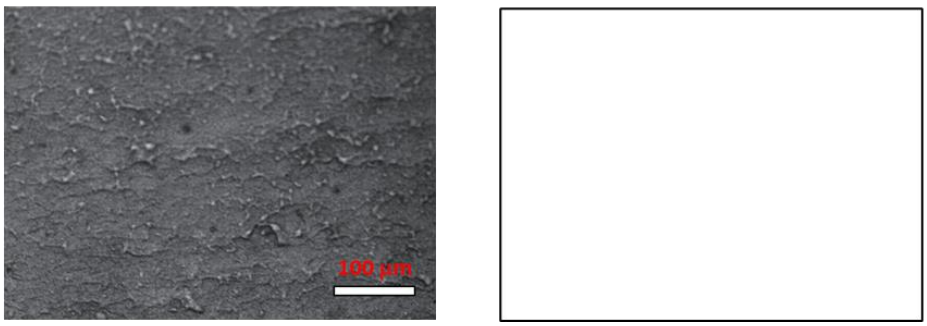
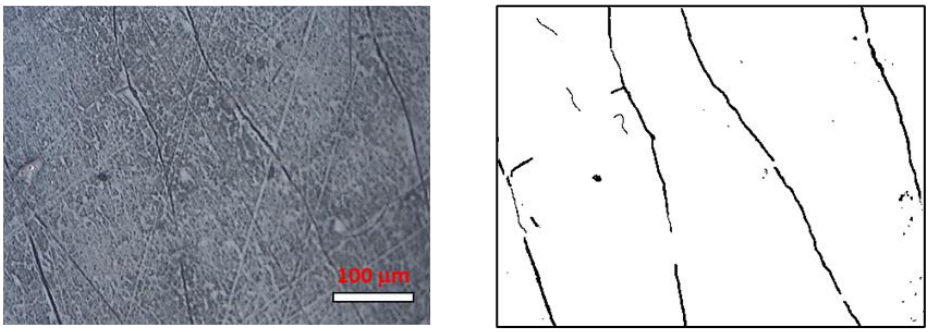
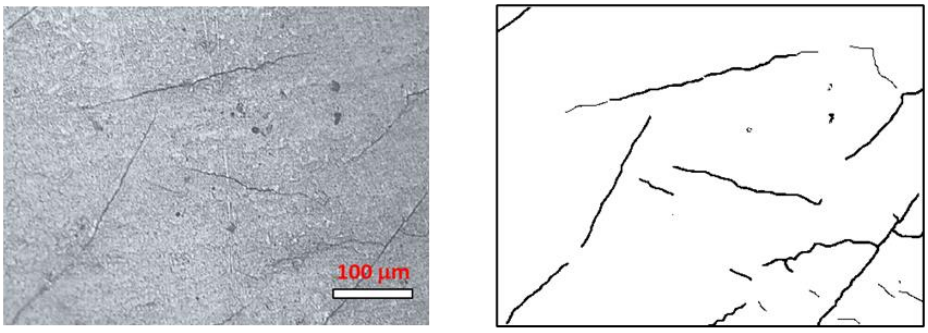


Figure 5.5 Évolution des craquelures lors du vieillissement de la face exposée (Fe) du composite R3. Image originale et image analysée. Pourcentage de fissures calculé pour l'image

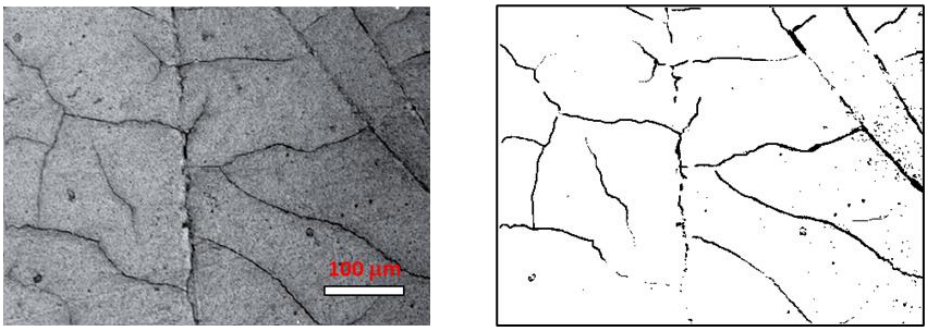
a) Premières fissures à 80 jours (2.20 %)



b) Fissures à 100 jours (2.36 %)



c) Fissures au centre de la plaque à 114 jours (3.82 %)



d) Section de la plaque vers les bords sans fissures à 114 jours

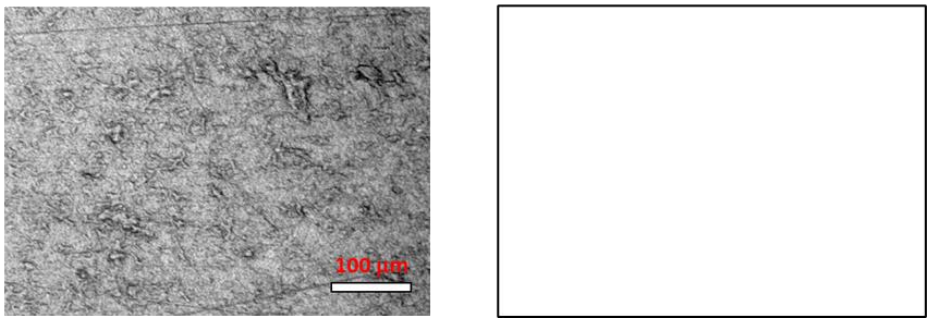


Figure 5.6 Évolution des craquelures lors du vieillissement de la face exposée (Fe) du composite F3. Image originale et image analysée. Pourcentage de fissures calculé pour l'image

La **Figure 5.7** montre l'évolution du taux de fissuration en fonction du temps de vieillissement pour les faces exposée et non exposée du HDPE et les faces exposées des composites R6, R3 et F3. Chaque taux calculé est la moyenne de trois images représentatives de la surface, donc si une surface comprend des parties très fissurées, des moins fissurées et d'autres sans fissure, le calcul en tient compte, ceci explique les écart-types importants pour certaines mesures. Pour le HDPE et le composite R6, une plaque de chacun des matériaux a été laissée plus longtemps dans la roue ARTACC et l'étude de la fissuration a été poursuivie jusqu'à 163 jours.

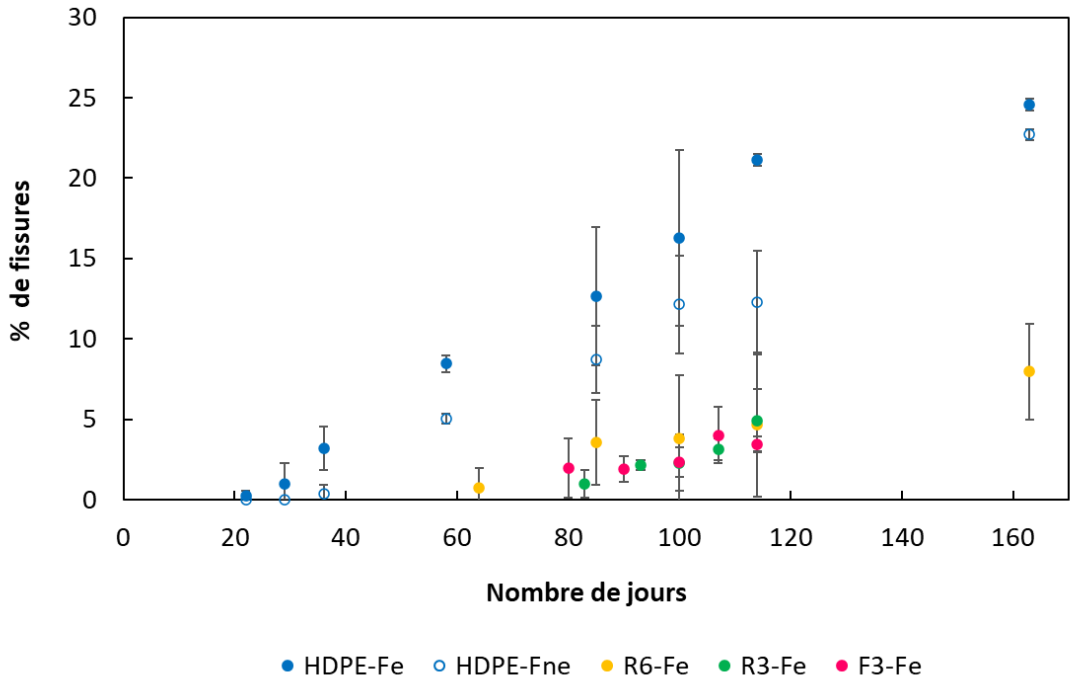


Figure 5.7 Évolution du pourcentage surfacique moyen de fissures avec le nombre de jours durant le vieillissement accéléré par photo-oxydation pour HDPE, R6, R3 et F3.

Le **Tableau 5.1** regroupe les différents résultats de l'évolution de la topographie de surface du HDPE et des composites.

Tableau 5.1 Récapitulatif de la fissuration des plaques HDPE et composites

Matériau	Face	Premières fissures	Fissuration (% vol.)	
		Jour	114 jours	163 jours
HDPE	Fe	22	21.129 ± 0.35	24.56 ± 0.37
	Fne	36	12.270 ± 3.23	22.71 ± 0.34
Composite R6	Fe	64	4.660 ± 4.47	7.97 ± 2.98
Composite R3	Fe	83	4.925 ± 1.95	n/a
Composite F3	Fe	80	3.463 ± 0.45	n/a
Composite C6	Aucune fissure			

L'ensemble de ces résultats montre clairement que les composites à base de noir de pyrolyse R6, R3 et F3 présentent des surfaces nettement moins dégradées que la matrice HDPE et que les fissures n'apparaissent que sur la face exposée aux UV. Les fissures ne se propagent pas non plus dans les composites comme dans le HDPE. Le noir de carbone retarde l'apparition des fissures et limite leur propagation.

Le meilleur résultat a été obtenu pour le composite C6 (6 % de noir de carbone commercial), aucune fissure n'a été observée. L'action protectrice aux UV dépend de la taille, de la concentration et de la dispersion des particules dans la matrice et a été reportée dans plusieurs études [93, 96, 143, 184]. Il est donc probable que la taille plus petite des particules du composite C6 assurerait une meilleure dispersion et une protection accrue au niveau de la fissuration.

Le noir de pyrolyse semble moins efficace que le noir commercial a même concentration mais il permet quand même de retarder de 40 jours l'apparition de fissures et diminue de 78% le taux de fissuration du HDPE.

5.2 Étude du vieillissement photo-oxydatif par spectroscopie IR

Les études de vieillissement ont été réalisées en photo-oxydation et thermo-oxydation. La thermo-oxydation a été réalisée en parallèle afin de voir si la température seule affectait les échantillons. Les premiers essais ont été réalisés à 60°C, soit la même température que ceux de la photo-oxydation, et n'ont révélé aucun changement au niveau de la structure moléculaire du HDPE ou des composites. Ces essais ont été poursuivis pour des expositions allant jusqu'à 110°C pendant 90 jours, et là non plus, aucun changement n'a été noté pour ces matériaux. Ce serait donc

principalement les photons qui auraient un impact sur l'initiation du vieillissement oxydatif du polymère [140].

5.2.1 Vieillissement photo-oxydatif en surface

Le vieillissement photo-oxydatif des surfaces exposées aux UV et non exposées du HDPE et des matériaux composites à base de noir de pyrolyse et de noir commercial a été étudié en spectroscopie infrarouge. Pour le polymère HDPE, des analyses ont été réalisées en mode transmission et en mode ATR; les analyses en transmission pour le HDPE sont possibles car le polymère est translucide. Pour les composites, les analyses infrarouge ont été réalisées en mode ATR seulement.

5.2.1.1 Analyses infrarouge en transmission

La **Figure 5.8** illustre le spectrogramme IR en transmission du HDPE non vieilli et vieilli pendant 85 jours. Différentes régions du spectrogramme présentent de la saturation, notamment au niveau des bandes 2500-3000 cm^{-1} caractéristiques de l'élongation C-H du HDPE. Cette saturation est liée à l'épaisseur non négligeable de la plaque HDPE de 2 mm. Trois zones apparaissent au cours de l'oxydation : la région des insaturations C=C autour de 900 cm^{-1}, la région carbonyle autour entre 1650 cm^{-1} et 1850 cm^{-1} et la région hydroxyle localisée vers 3000 cm^{-1}. La zone carbonyle étant la mieux définie, elle sera utilisée pour caractériser l'oxydation du polymère. La **Figure 5.8b** montre un agrandissement de cette région ainsi que la déconvolution des bandes, réalisée avec le logiciel OriginPRO 2020. Les bandes identifiées et représentatives du spectre global du HDPE sont : le cétone conjugué à 1700 cm^{-1}, l'acide carboxylique/cétone à 1713 cm^{-1}, l'ester à 1736 cm^{-1} et le γ-lactone à 1775 cm^{-1}. Étant donné la difficulté d'intégrer liée à la définition de la ligne de base, seule la région entre 1660-1850 cm^{-1} a été considérée; ce bien que la région vinyle entre 1580 et 1660 cm^{-1} soit également impactée par le processus d'oxydation.

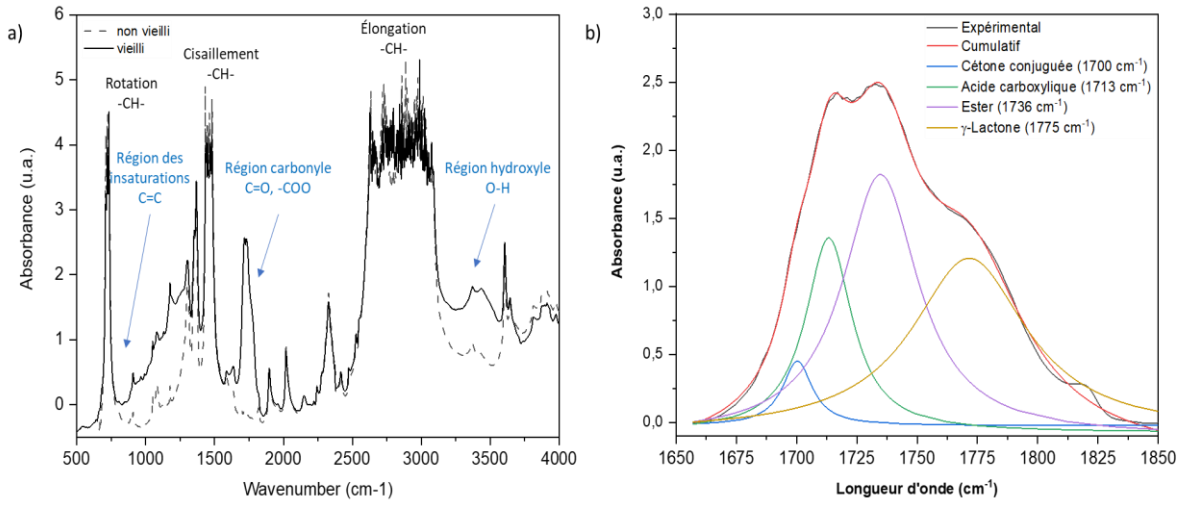


Figure 5.8 Spectrogramme IR en mode transmission du HDPE : a) échantillon non vieilli et vieilli 85 jours, b) agrandissement de la région carbonyle du HPDE vieilli 85 jours et déconvolution des bandes spectrales.

La **Figure 5.9** illustre l'évolution de la région carbonyle du HDPE entre 0 et 114 jours de vieillissement accéléré. La détection de l'oxydation débute après une période d'induction de 7 jours avec une prédominance de la bande C=O à 1713 cm^{-1}. À partir de 85 jours d'exposition aux UV, il y a un début de saturation de l'oxydation. À 114 jours les bandes ne peuvent plus être distinguées les unes des autres.

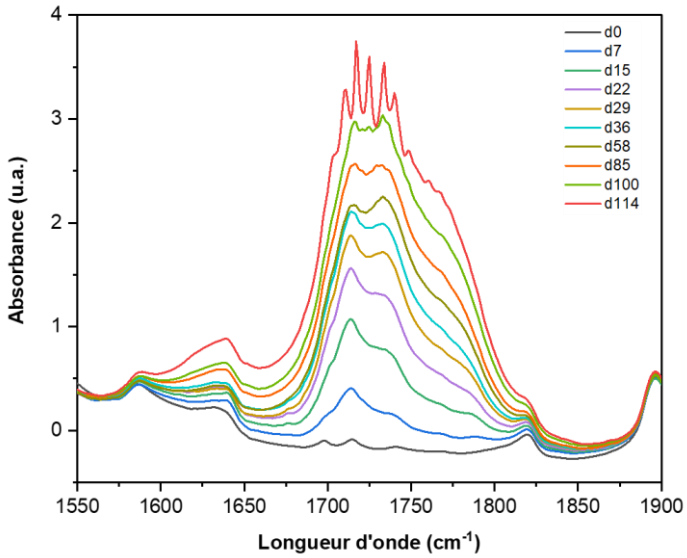


Figure 5.9 Spectrogramme IR en transmission de l'évolution de l'oxydation dans la région carbonyle du HDPE.

Le phénomène d'oxydation a été quantifié à travers la mesure de l'indice d'oxydation I_{ox} calculé de la manière suivante :

$$I_{ox} = \frac{Aire\ de\ la\ bande}{épaisseur} \tag{5.2}$$

L'aire de la bande se réfère soit à l'aire d'un groupement particulier, il sera alors question d'indice d'oxydation de groupe, soir à l'aire totale de la zone carbonyle, dans ce cas il s'agira de l'indice d'oxydation total.

La **Figure 5.10** montre l'évolution en fonction du nombre de jours de vieillissement de l'indice d'oxydation en IR-transmission pour les différentes bandes de la région carbonyle ainsi que l'évolution totale de la région. Pour des fins d'échelle de représentation, l'indice d'oxydation des groupes est présenté sur l'ordonnée de gauche et l'indice d'oxydation total (rouge) est présenté sur l'ordonnée d'oxydation de droite.

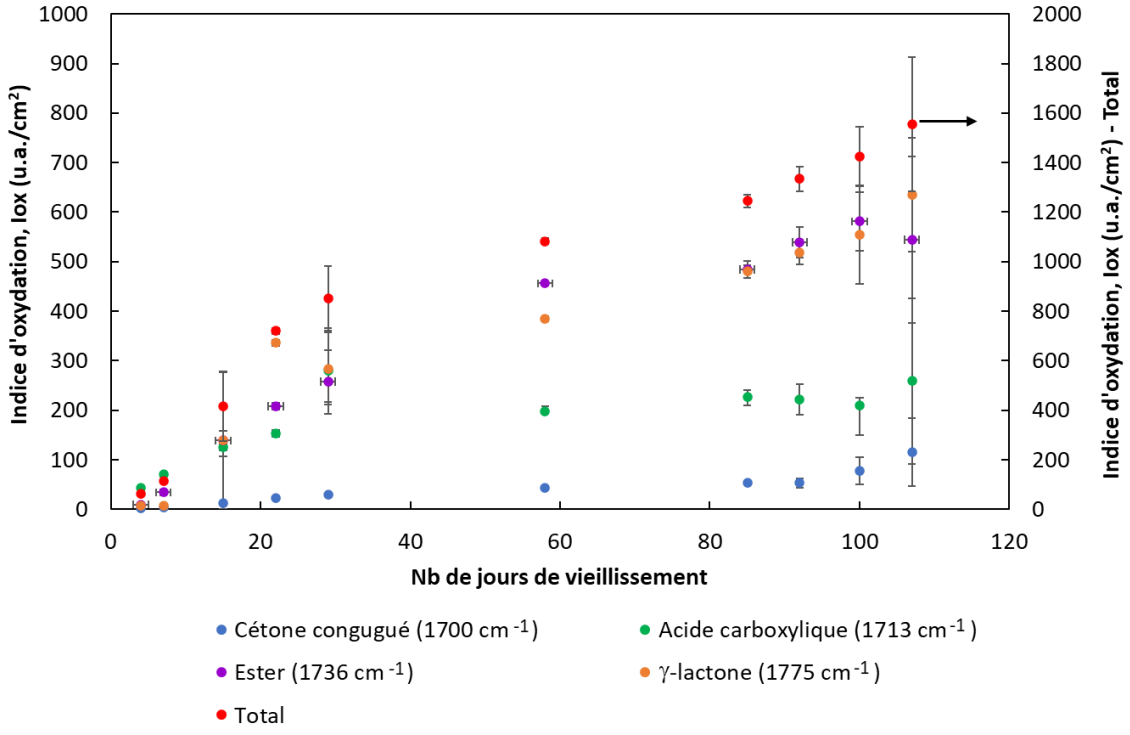


Figure 5.10 Évolution de l'indice d'oxydation du HDPE avec le nombre de jours de vieillissement pour les analyses réalisées en mode IR-transmission.

Les analyses ont été réalisées jusqu'à 107 jours, le spectre IR à 114 jours étant beaucoup trop saturé. Également, la ligne de base permet une intégration fiable de la région 1660-1850 cm^{-1} jusqu'à

environ 58 jours de vieillissement, ensuite elle est moins bien définie. Le signal est tronqué par le développement de la région vinyle (1580-1660 cm^{-1}), qui affecte progressivement la ligne de base et le processus d'intégration au fur et à mesure du vieillissement. Ceci aura un impact non négligeable sur la répartition des espèces de la région 1660-1850 cm^{-1}.

L'oxydation débute après une période d'induction de 7 jours. L'indice d'oxydation total croît alors rapidement jusqu'à 58 jours puis de façon plus lente au-delà.

La bande C=O (1713 cm^{-1}) est la bande prédominante au début de l'oxydation puis sa valeur sature après 20 jours de vieillissement. Les bandes ester (1736 cm^{-1}) et γ-lactone (1770 cm^{-1}) deviennent alors les espèces prédominantes. Les cétones évoluent très peu au cours du vieillissement. Il est important de se rappeler qu'étant donné le développement de la région vinyle, il est très probable que cela ait affecté les résultats de calcul de la bande 1713 cm^{-1}. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés dans la littérature [95, 107, 111, 113, 154-156]

5.2.1.2 Analyses infrarouge en ATR

La **Figure 5.11** illustre un spectre IR-ATR pour le HDPE non vieilli et vieilli 85 jours. Les trois doublets C-H caractéristiques du HDPE (voir **Tableau 3.7**) y sont indiqués : la rotation CH à 720-730 cm^{-1}, le cisaillement CH à 1464-1474 cm^{-1} et l'élongation CH à 2846-2912 cm^{-1}. Les trois régions affectées par le vieillissement sont également indiquées : la région des insaturations vers 700-1300 cm^{-1}, la région carbonyle à 1500-1850 cm^{-1} et la région hydroxyle vers 3200-3600 cm^{-1}.

La région carbonyle est celle où le vieillissement est le plus marqué à la fois pour le HDPE comme pour les composites, les groupes C=O étant les premiers à apparaître durant l'oxydation. La région des insaturations présente beaucoup de bandes confondues difficiles à séparer et l'évolution n'est pas aussi marquée pour le HDPE et les composites. La région hydroxyle est également moins bien définie. Par conséquent, comme pour le mode transmission l'oxydation sera évaluée à partir de la région carbonyle. La **Figure 5.11b** illustre la région carbonyle du HDPE vieilli 85 jours. Une méthode de déconvolution a été appliquée sur la courbe expérimentale en utilisant le logiciel OriginPRO 2020. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant 3 bandes: la bande vinyle à 1640 cm^{-1}, la bande acide carboxylique/cétone à 1715 cm^{-1} et la bande γ-lactone à 1780 cm^{-1}. La courbe en rouge qui représente le spectre total calculé à partir de ces trois pics est en bonne adéquation avec le spectre expérimental (courbe noire). La bande spectrale à 1715 cm^{-1} est

nettement plus marquée que les autres bandes pour le HDPE et ces dernières sont souvent très difficilement mesurables pour les matériaux composites car confondues avec le bruit de la ligne de base. Ce sera donc la bande C=O à 1715 cm^{-1} qui sera utilisée pour l'évaluation du niveau d'oxydation.

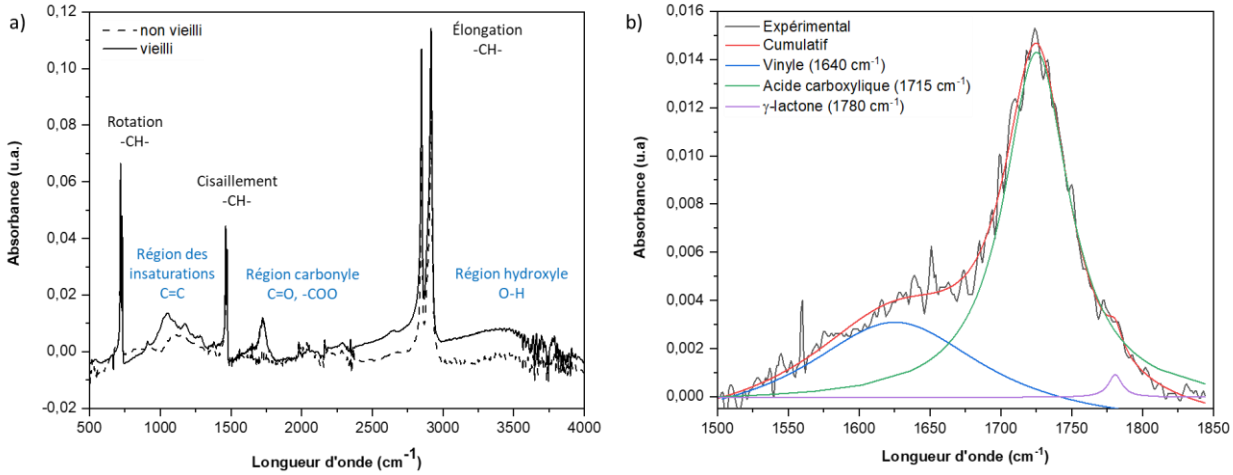


Figure 5.11 Spectrogramme IR-ATR du HDPE : a) échantillon non vieilli et vieilli 85 jours, b) agrandissement de la région carbonyle du HPDE vieilli 85 jours et déconvolution des bandes spectrales.

L'indice d'oxydation carbonyle *CI* a été calculée en utilisant la méthode SAUB (*Specific Area Under Band*) [185]. L'indice carbonyle est calculé selon l'équation suivante :

$$CI = 100 \cdot \frac{Aire\ de\ la\ bande\ C{=}O}{Aire\ de\ la\ bande\ 2912\ cm^{-1}} \tag{5.1}$$

La bande de référence est la bande à 2912 cm^{-1} associée à l'élongation C-H asymétrique. Cette bande a été choisie car elle est la moins altérée durant le vieillissement [185] en plus d'être éloignée des régions perturbées par l'oxydation.

L'évolution, en fonction du nombre de jours de vieillissement de l'indice carbonyle moyen calculé à partir des mesures en IR-ATR pour le HDPE et les composites R6, C6, R3 et F3 est illustré à la **Figure 5.12**. L'indice carbonyle a été calculé avec l'équation 5.1 et chaque résultat est la moyenne de 3 mesures. Pour chacun des matériaux, l'indice carbonyle calculé pour la face exposée (Fe) et de la face non exposée (Fne) est représenté.

L'évolution du *CI* pour les faces Fe et Fne pour le HDPE est très similaire comme l'illustre la **Figure 5.12a**. Leurs valeurs se superposent jusqu'à 20 jours de vieillissement puis le *CI* de la face

Fe devient légèrement plus élevé. La période d'induction est de moins de 10 jours en accord avec les résultats obtenus en transmission. Une saturation est atteinte après 60 jours de vieillissement pour les deux faces; les deux surfaces sont alors considérées comme totalement oxydées. L'indice d'oxydation se situe alors aux alentours de 30.

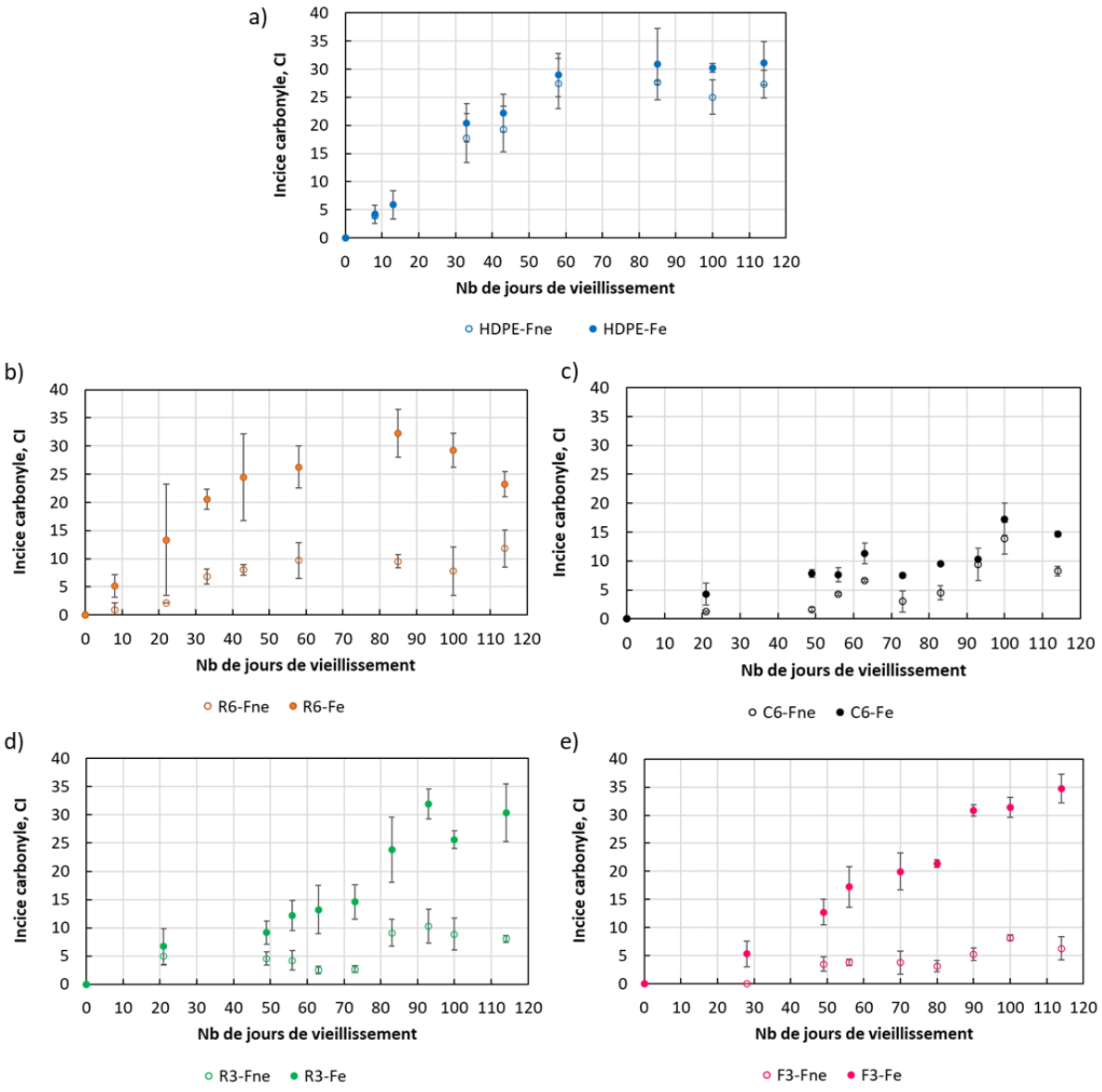


Figure 5.12 Évolution de l'indice carbonyle avec le nombre de jours de vieillissement pour les analyses réalisées en mode IR-ATR : a) HDPE, b) composite R6, c) composite C6, d) composite R3, e) composite F3. Mesures pour la face exposée (Fe) et non exposée (Fne).

Pour le composite R6 (**Figure 5.12b**), l'oxydation de la face Fe est très similaire à celle observée pour le HDPE-Fe. La période d'induction est moins de 10 jours et la saturation est atteinte au-delà de 60 jours. Jusqu'à 100 jours, la valeur du *CI* est similaire à celle de HDPE-Fe, autour de 30, puis elle diminue légèrement vers 24. La raison de cette diminution n'a pas encore été identifiée. La similitude des résultats obtenus sur la face exposée du HDPE et du composite R6 montre que le rCB a peu d'influence la cinétique d'oxydation en surface de la phase exposée (Fe). En revanche, la face non exposée (Fne) présente des différences importantes avec une période d'induction beaucoup plus importante de 20 jours et des valeurs de *CI* beaucoup plus basses que pour la face Fe. Le plateau de saturation de *CI* est en dessous de 10. Ce résultat indique clairement que le noir de carbone recyclé joue un rôle important pour limiter l'oxydation dans la masse du composite, et ce probablement en bloquant la pénétration des UV [122].

La **Figure 5.12c** montre la cinétique d'oxydation du composé de référence, le composite C6. Les faces exposée et non exposée présentent des indices d'oxydation similaires et on observe une réduction forte du processus d'oxydation, la valeur du *CI* ne dépassant pas 10. Pour la face non exposée le temps d'induction est supérieur à 50 jours. Ce résultat montre que le noir de carbone d'origine commercial joue un rôle antioxydant bien plus efficace que le rCB (composite R6). La taille des particules a un impact sur leur dispersion [96, 116] dans la matrice polymérique et cette dispersion joue un rôle important sur l'efficacité antioxydante des charges [93, 96, 143, 184]. Le fait que les particules du composite C6 soient de taille nanométrique alors que les particules issues du noir de pyrolyse ont une distribution de taille plus large avec des particules plus grossières pourrait expliquer la différence observée.

La **Figure 5.12d** illustre les résultats d'évolution du *CI* avec le nombre de jour de vieillissement pour le composite R3. Sur la face Fe, jusqu'à environ 70 jours, le *CI* est significativement plus faible que celui mesurée pour le R6 et HDPE, les valeurs du *CI* se rejoignent au-delà. Au niveau de la face Fne, le temps d'induction est important, proche de 80 jours, et la valeur du *CI* au-delà reste aux alentours de 10. Ce résultat montre que même pour une charge de 3%, le noir de carbone recyclé joue efficacement son rôle d'antioxydant. La charge à 3 % est d'ailleurs plus efficace que celle de 6%, confirmant des études précédentes qui préconisaient une charge optimale de 3% en particules pour favoriser une bonne dispersion dans la matrice favorisant ainsi le pouvoir antioxydant des particules [93, 96].

Figure 5.12e montre la cinétique d'oxydation du composite F3, fait à partir de particules de noir de pyrolyse fonctionnalisées. Les résultats de la face exposée sont assez similaires à ceux observés pour le composite R3. Au niveau de la face non exposée, l'indice carbonyle évolue peu jusqu'à 90 jours d'oxydation, avec une valeur de *CI* inférieure à 5. Au-delà l'indice carbonyle rejoint la valeur mesurée pour le composé R3, avec un *CI* autour de 10. Le pouvoir antioxydant légèrement supérieur de F3 par rapport à R3 provient certainement de la meilleure dispersion des particules dans la matrice induite par la présence de groupes oxygénés en surface pour les particules fonctionnalisées [99, 116]. La dispersion des particules dans la matrice étant un élément clé dans le processus d'oxydation.

Ces études nous ont permis de mettre en évidence l'efficacité du noir de carbone recyclés en tant que charges antioxydantes. Elles ont aussi mis en évidence le rôle bénéfique de la fonctionnalisation des particules pour améliorer leur pouvoir antioxydant.

5.2.2 Distribution en profondeur du phénomène d'oxydation.

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation du HDPE et des composites, les distributions en profondeur de l'indice carbonyle ont été mesurées. Les surfaces des matériaux vieillis ont été graduellement polies par couche de 30-50 μm. Ce polissage a été réalisé au niveau de la face exposée comme de la face non exposée. Après chaque polissage, l'épaisseur de la couche ainsi enlevée a été mesurée en microscopie optique et des mesures en IR-ATR sont réalisées afin d'évaluer l'état d'oxydation de la surface à la profondeur donnée. L'indice carbonyle est calculé de la même manière que pour les mesures de surface en utilisant l'équation 5.1. La **Figure 5.13** présente le profil de l'indice carbonyle dans l'épaisseur de l'échantillon pour le HDPE et pour les échantillons composites vieillis pendant 114 jours (profils en points). La surface Fe exposée aux UV est associée à la profondeur 0 mm et la surface non exposée Fe à la profondeur 2 mm.

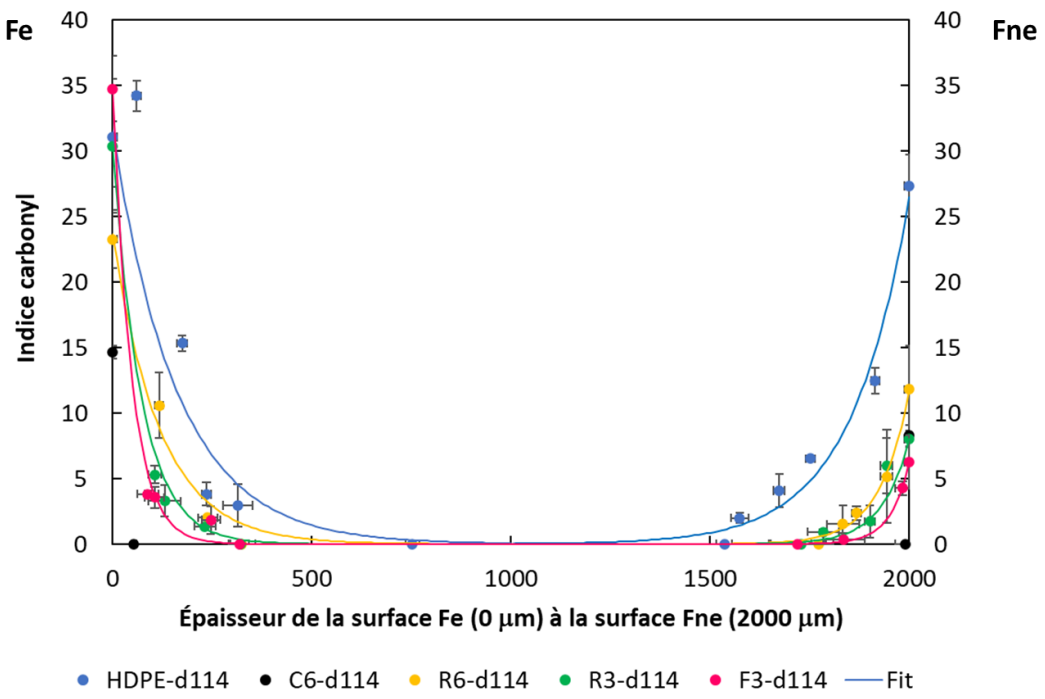


Figure 5.13 Profil de l'indice carbonyl d'oxydation dans l'épaisseur des plaques pour le HDPE et les matériaux composites vieillis 114 jours, entre les faces exposée (Fe) et non exposée (Fne).

Les profils oxydatifs du HDPE et des composites présentent une courbe de forme U. Ce type de courbe a déjà été étudié pour des échantillons épais de polyéthylène et d'autres polyoléfines [162, 186, 187]. Afin de quantifier ces distributions, les données expérimentales des profils d'oxydation dans l'épaisseur ont été traitées à l'aide de courbes exponentielles types de Beer-Lambert [114, 133]. L'équation suivante a été utilisée pour l'expression de l'indice carbonyle en fonction de l'épaisseur x :

$$CI(x) = A \exp\left({}^{-x}/_{B}\right) \tag{5.3}$$

Les paramètres A et B correspondent respectivement à la valeur du CI à la surface (x = 0) et la profondeur caractéristique du profil d'oxydation. Ces courbes ont été tracées pour le HDPE et les composites à la **Figure 5.13**, à l'exception de C6. Pour le composite C6, la profondeur d'oxydation est tellement faible qu'un simple premier polissage de moins de 30 µm ramène la valeur du CI à zéro; seuls les points sont donc présents à la **Figure 5.13**. Les valeurs des paramètres A et B pour chacun des matériaux, sont reportées au **Tableau 5.2** et également représentées graphiquement à la **Figure 5.14** pour une meilleure visualisation.

Tableau 5.2 Valeurs des paramètres A et B de l'équation 5.3

Matériau	Face	Coefficient	Valeur	R^2
HDPE	Fe	A	31.6 ± 3.5	0.926
		B	162.3 ± 34.0 µm	
	Fne	A	26.5 ± 1.6	0.971
		B	146.6 ± 19.2 µm	
R6	Fe	A	23.6 ± 1.8	0.970
		B	119.6 ± 20.3 µm	
	Fne	A	11.7 ± 0.4	0.990
		B	74.1 ± 5.9 µm	
R3	Fe	A	30.4 ± 0.4	0.999
		B	72.0 ± 6.6 µm	
	Fne	A	8.0 ± 0.4	0.985
		B	69.5 ± 10.5 µm	
F3	Fe	A	34.7 ± 1.2	0.995
		B	47.5 ± 6.7 µm	
	Fne	A	6.2 ± 0.1	0.999
		B	47.7 ± 3.9 µm	

L'évolution du paramètre A (**Figure 5.14a)** est en bon accord avec les résultats obtenus et déjà discutés précédemment lors des analyses IR-ATR des surfaces, à savoir une forte diminution du *CI* sur la face non exposée liée à la présence du noir de carbone.

L'évolution du paramètre B (**Figure 5.14b)** montre que la profondeur d'oxydation est fortement réduite en présence du noir de carbone. La taille nanométrique du noir de carbone est un paramètre important pour limiter l'oxydation en profondeur. Dans le cas du C6, la profondeur d'oxydation est inférieure à 30 µm. Pour les autres composés deux points sont à mettre en évidence :

- La charge du noir de carbone à 3 % semble être plus efficace pour limiter l'oxydation en profondeur que celle à 6 %, corroborant les résultats de plusieurs études [93, 96, 97, 116, 143].
- Le composé F3 semble être le plus efficace (outre le C6) pour limiter la propagation de l'oxydation à l'intérieur de l'échantillon. la profondeur caractéristique à partir de la face Fe étant réduite à 48 ± 8 µm par rapport à 162 ± 33 µm pour HDPE-Fe et 72 ± 8 µm pour R3-Fe.

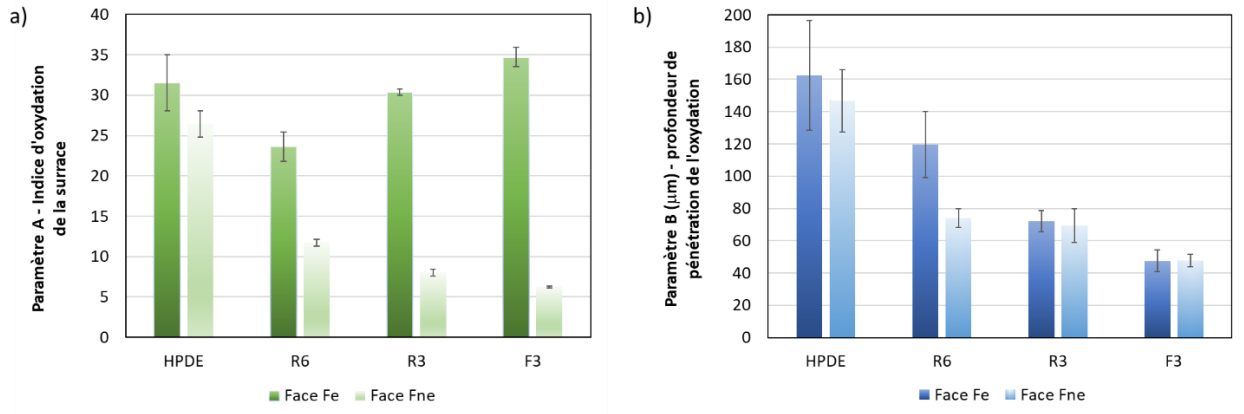


Figure 5.14 Paramètres de l'équation 5.3 : a) indice d'oxydation A depuis la surface, b) pronfondeur B de pénétration de l'oxydation.

Ceci confirme que le noir de carbone issu du recyclage par pyrolyse des pneus est efficace et empêche les rayons UV de pénétrer en profondeur dans la masse du matériau [122]. La fonctionnalisation des particules par des groupements oxygénés en surface semble également avoir un effet favorable sur le pouvoir de protection antioxydant du noir de carbone recyclé, l'oxydation pénétrant très peu dans la masse du composite.

Le processus d'oxydation est le résultat de la combinaison de deux mécanismes : la formation de radicaux libres induite par l'absorption des UV et la présence d'oxygène [95, 116]. L'apport en oxygène en surface de la face exposée et non exposée étant le même, une valeur différente du paramètre A (*CI* en surface) se traduit par une différence du flux de photons. Pour tous les échantillons étudiés la face non exposée est oxydée, indiquant que les photons ont traversé l'épaisseur de l'échantillon avec une absorption plus ou moins grande selon le noir de carbone étudié. Il faudrait donc s'attendre à ce que la profondeur d'oxydation (paramètre B) soit identique pour HDPE et les différents composites, ce qui n'est évidemment pas le cas. Ce résultat semble indiquer que le noir de carbone, en plus d'absorber les photons, limite la diffusion de l'oxygène dans la masse du polymère [186, 187].

La **Figure 5.15** schématise la distribution en profondeur de la propagation des photons (courbes pointillées), la diffusion en oxygène (courbes hachurées) et les profils d'oxydation (courbes pleines) pour le HDPE (en bleu) et les composites contenant du noir de pyrolyse (en rouge).

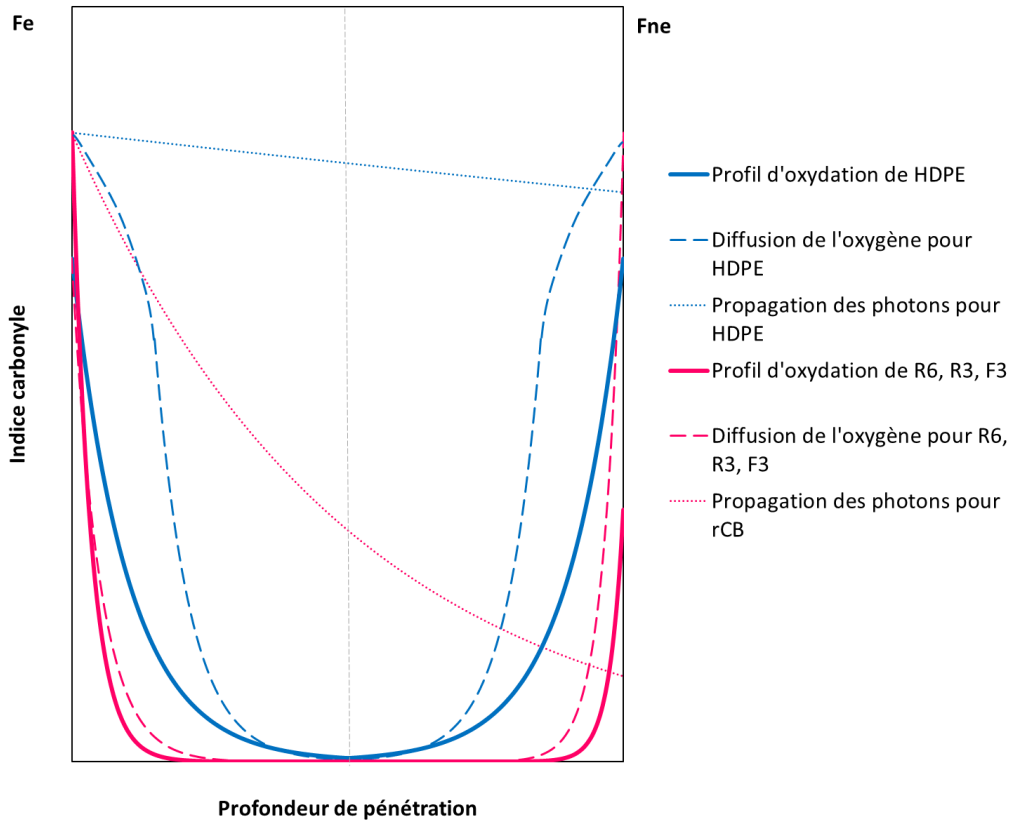


Figure 5.15 Shéma représentatif de l'oxydation et de la diffusion des photons et de l'oxygène pour HDPE et pour les composites contenant du rCB (R6, R3 et F3).

5.3 Évolution de la cristallinité durant le vieillissement photo-oxydatif

Des phénomènes de chimie cristallisation [115] sont souvent rapportés au cours de l'oxydation de matériaux semi-cristallins comme le HDPE: une rupture des chaînes lors du processus d'oxydation entrainerait une plus grande mobilité et favoriserait l'apparition de phase cristalline. L'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement a donc été étudié. Cependant, compte tenu de la faible épaisseur de la zone oxydée, surtout pour les composites, il n'a pas été possible d'utiliser une technique comme la DSC pour les échantillons vieillis. La méthode de mesure par IR-ATR a donc été utilisée. Pour rappel cette analyse est réalisée à partir du calcul de l'aire des bandes du doublet 730-720 cm^{-1} associé au doublet cristallin-amorphe de la rotation C-H et l'équation 4.4.

La **Figure 5.16** illustre l'évolution de la cristallinité du HDPE et des composites vieillis pour la surface Fe (**Figure 5.16a**) et la surface Fne (**Figure 5.16b**).

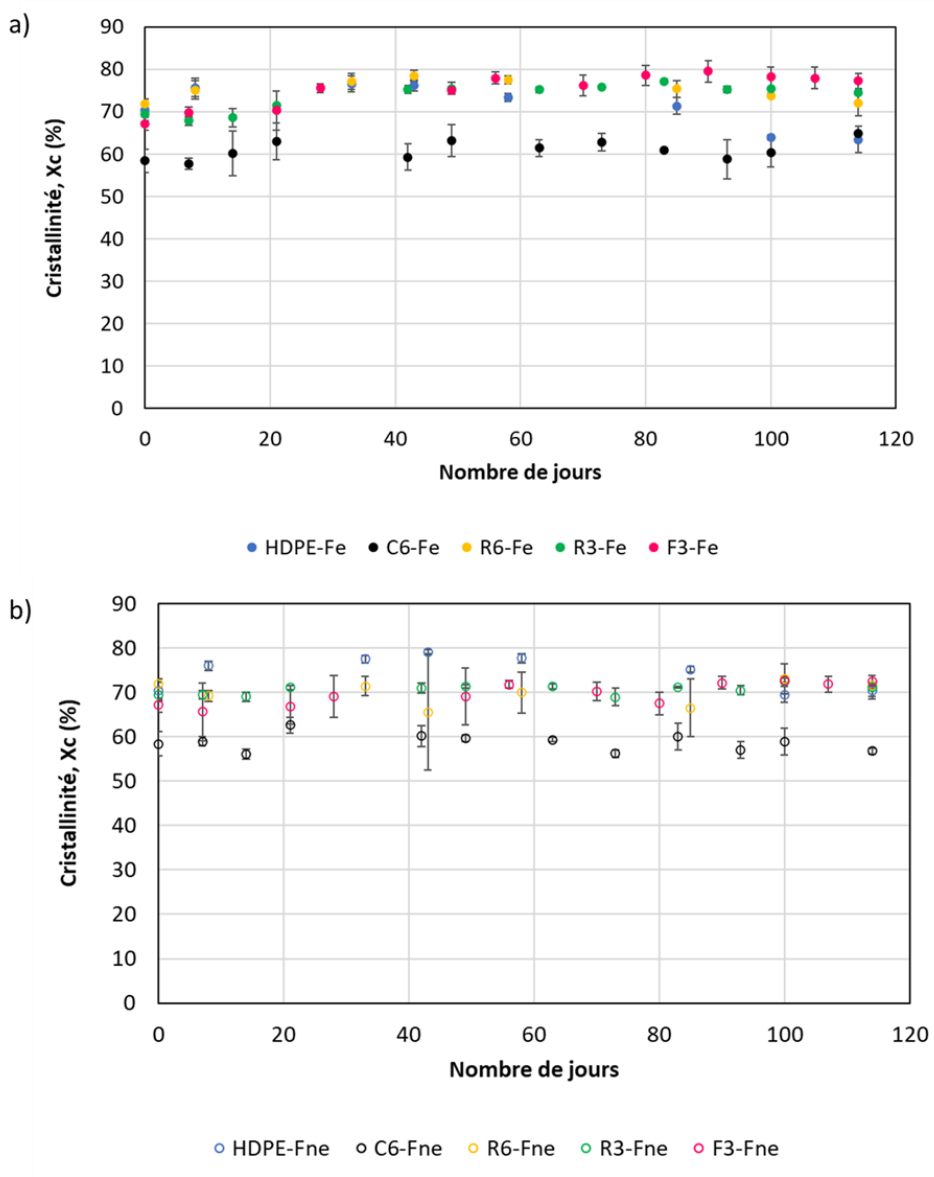


Figure 5.16 Évolution de la cristallinité du HDPE et des composites avec le nombre de jours de vieillissement. Mesure IR-ATR: a) surface exposée aux UV, b) surface non exposée aux UV.

Chaque point est une moyenne de trois mesures. La cristallinité ne varie pas durant le vieillissement que ce soit au niveau de la face Fe ou Fne. La cristallinité du composite C6 est légèrement plus basse, ce qui était également le cas lors de mesures réalisées avec le composite non vieilli (voir **Figure 4.16**, chapitre 4). Cette cristallinité plus basse peut être expliquée par le fait que les

particules nanométriques de noir de carbone du composite C6 interfèreraient dans la croissance des cristaux de la phase cristalline du HDPE [116, 146].

Des observations similaires ont été faites lors d'une étude précédente par Pertin [162] portant sur un copolymère polypropylène-polyéthylène; le vieillissement photo-oxydatif n'affectait pas la cristallinité du matériau. Le mécanisme de dégradation oxydative prédominant du HDPE et des composites est donc probablement de la réticulation [108, 113].

5.4 Évolution des propriétés mécaniques multi-échelles

L'évaluation des propriétés mécaniques à macro-échelle en utilisant une machine de traction n'a pas pu être menée à bien, les échantillons vieillis ayant un comportement fragile qui entrainait souvent des fractures en dehors de la longueur caractéristique. Les propriétés mécaniques des échantillons et plus spécifiquement les modules d'élasticité ont donc été testés à macro-échelle à l'aide d'un viscoanalyseur (DMA). Les tests à nano-échelle ont été réalisés en nanoindentation et ont permis de déterminer le module élastique, la dureté et l'angle de perte au niveau de l'extrême surface des échantillons.

5.4.1 Évolution des propriétés mécaniques à macro-échelle

Les mesures réalisées en DMA ont montré que les valeurs du module d'élasticité étaient indépendantes de la fréquence pour une fréquence de sollicitation entre 1 Hz et 100 Hz; cette vérification est présentée à l'**Annexe B**. Les mesures DMA ont toutes été réalisées à une fréquence de 10 Hz et une amplitude de déformation de 10^{-5}.

Ces mesures ont été réalisées sur le HDPE et les composites non vieillis et vieillis 114 jours. Les matériaux non vieillis ont été testés en gardant leur épaisseur initiale de 2 mm.

Pour les échantillons vieillis, les premiers essais avaient été réalisés avec la même épaisseur de 2 mm, cependant il n'a pas été possible de distinguer les effets du vieillissement, la couche oxydée ayant une très faible épaisseur. L'épaisseur maximale des surfaces oxydées est d'au plus 350 µm en combinant les faces Fe et Fne et en tenant compte de l'écart-type, tout échantillon confondu (voir **Tableau 5.2**). Il a donc été décidé de réduire l'épaisseur des échantillons vieillis à 1 mm. L'épaisseur de 1 mm est l'épaisseur minimale à laquelle il a été possible de polir les échantillons;

en-dessous il est compliqué d'obtenir une homogénéité d'épaisseur pour la totalité de l'échantillon lors du polissage.

Les résultats du module élastique moyen des différents échantillons sont illustrés à la **Figure 5.17**. Chaque résultat est une moyenne réalisée sur 5 mesures.

De manière générale, le module élastique moyen augmente avec le vieillissement à l'exception du composite C6. L'augmentation est nette pour la matrice polymère et R6. Pour les composites R3 et F3, la différence entre les modules à 0 jour et 114 jours est comprise dans l'écart-type.

Pour le composite C6, le module à 0 jour est plus élevé que pour le HDPE et les composites à base de noir de pyrolyse. Comme il est réalisé à partir de particules de noir commercial de taille nanométrique, il est possible qu'une conséquence soit une rigidification de la structure initiale du matériau. Cependant, le module à 114 jours est du même ordre de grandeur que celui des autres matériaux.

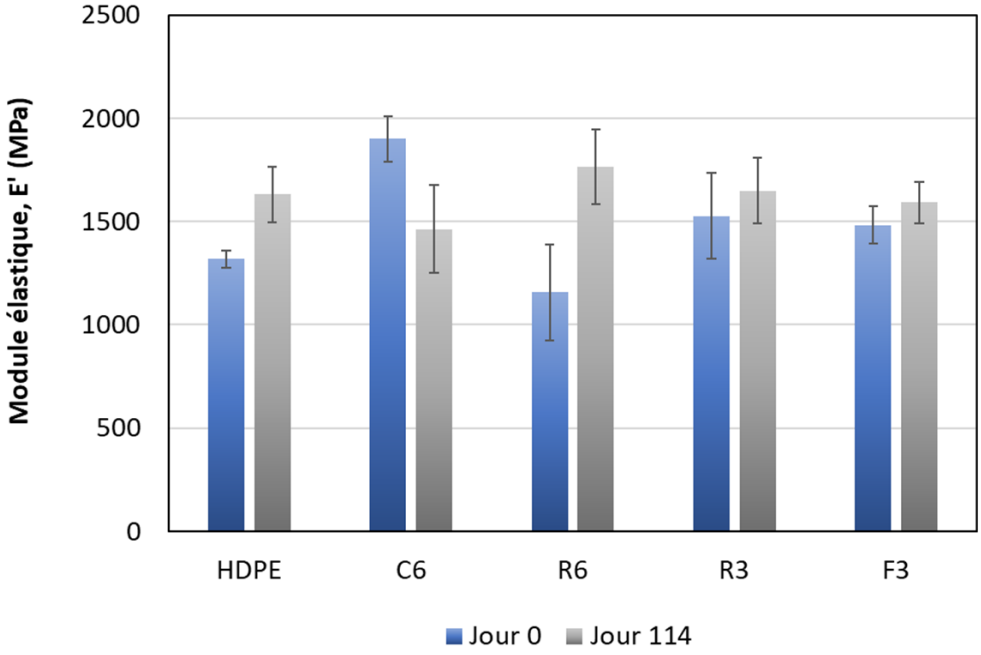


Figure 5.17 Évolution du module élastique mesuré en DMA pour le HDPE et les composites non vieillis et à 114 jours de vieillissement photo-oxydatif.

La différence des modules élastiques entre le jour 0 et le jour 114 mesurée à macro-échelle demeure toutefois relativement très faible pour un même matériau. Cette faible diférence est très certainement liée à la faible épaisseur de la couche oxydée. Cette dernière représente au plus 20%

du volume testé. Les mesures des propriétés de surface à plus petite échelle permettront de mieux détecter les changements mécaniques liés au vieillissement comme le suggère Tavares et al. [134] et Nowicki et al. [136].

5.4.2 Évolution des propriétés mécaniques à nano-échelle

Les propriétés mécaniques de l'extrême surface ont été étudiées par nanoindentation. Ces mesures vont permettre de tester les propriétés à la surface des matériaux jusqu'à une profondeur de quelques micromètres. Les faces exposées et non exposées des échantillons ont été testées. Lors de ces essais, trois paramètres mécaniques ont été calculés : le module élastique *E'nano*, la dureté, *H* et l'angle de perte δ. Les mesures ont été réalisées pour une profondeur de pénétration de la pointe de 2 µm. Chaque série de mesure comprend 25 indentations.

La **Figure 5.18** illustre l'évolution du module élastique nanométrique (*E'nano*) en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe de l'indenteur pour 25 mesures.

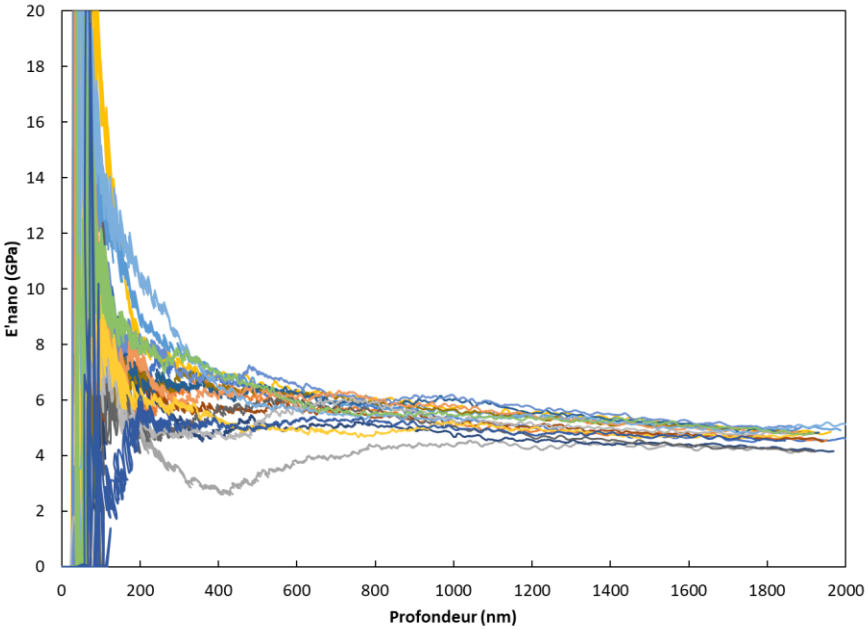


Figure 5.18 Mesures du module élastique en nanoindentation en fonction de la profondeur de pénétration pour 25 indents. Exemple pour le composite F3 vieilli 114 jours en photo-oxydation.

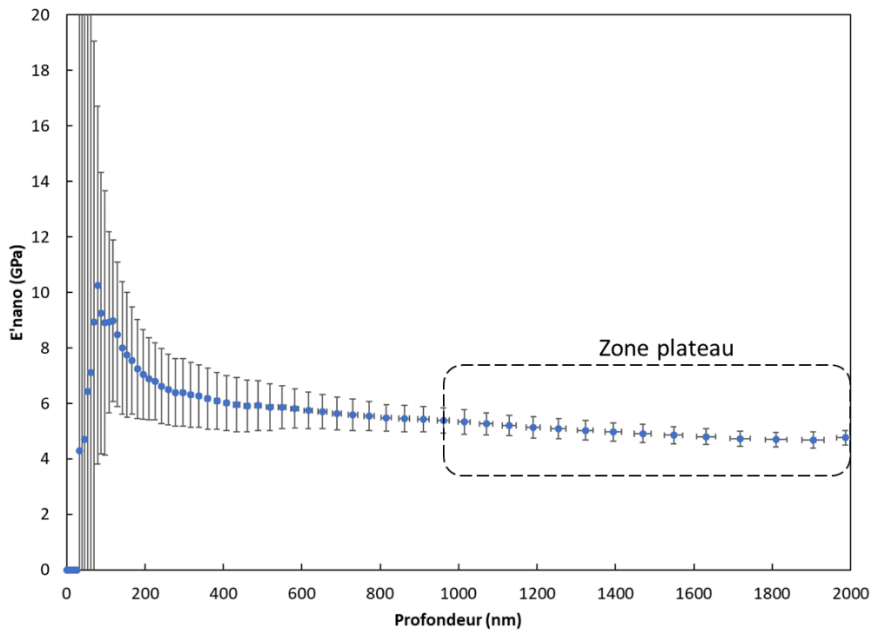


Figure 5.19 Évolution du module élastique moyen en nanoindentation avec la profondeur de pénétration pour le composite F3 vieilli 114 jours en photo-oxydation.

La **Figure 5.19** illustre le résultat de la moyenne du module élastique calculée pour 25 indentations, les barres d'erreur correspondent à la valeur de l'écart-type associé aux 25 mesures. Une zone plateau, définie entre 1000-2000 nm, représente la valeur stabilisée de *E'nano* et c'est cette valeur qui est sera prise en compte pour chaque échantillon. La démarche est identique pour la dureté et l'angle de perte. Les mesures ont été réalisées pour les échantillons non vieillis et vieillis de HDPE et des composites C6, R6, R3 et F3. Pour les matériaux HDPE et R6, l'évolution des prorpiétés mécaniques a été étudiée pour différents jours de viellissement. Pour les autres composites, seules les propriétés mécaniques des échantillons non viellis et vieillis 114 jours ont été étudiées.

La **Figure 5.20** illustre la cinétique d'évolution des propriétés mécaniques à nanoéchelle pour le polymère HDPE et le composite R6 lors du vieillissement UV. Les symboles pleins représentent les mesures réalisées sur la surface exposée aux UV et les symboles vides, celles de la surface non exposée. Pour le HDPE, il n'a pas été possible de réaliser les mesures à 114 jours de vieillissement car la surface est trop perturbée par la fissuration. Les résultats montrent que :

- Pour les faces non exposée et exposée du HDPE, durant les 40 premiers jours de vieillissement, le module élastique *E'nano* ainsi que la dureté *H* augmentent fortement et l'angle de perte δ diminue. Ces paramètres évoluent peu par la suite.

- Pour R6, la face non exposée ne présente pas d'évolution des propriétés mécaniques durant le vieillissement, en tenant compte des incertitudes de mesure. Pour la face exposée, les propriétés mécaniques sont constantes jusqu'à 60 jours de vieillissement, puis *E'nano* et *H* augmente et δ diminue.

La **Figure 5.21**. illustre les propritétés mécaniques de HDPE et des composites non vieilli et vieilli pendant 114 jours. Les observations suivantes sont faites :

- Pour les matériaux non vieillis, les propriétés mécaniques sont identiques, en considérant l'écart-type.
- Le composite à base de noir commercial C6 ne présente pas d'évolution avec l'exposition UV, que ce soit pour la face non exposée ou la face exposée.
- Pour les faces non exposée des autres matériaux composites vieillis, il n'y a pas d'évolution significative des propriétés mécaniques.
- Pour les faces exposées des composites R6, R3 et F3 à 114 jours de vieillissement, le module *E'nano* et la dureté *H* augmentent alors que l'angle de perte δ diminue. Les paramètres mécaniques de ces trois composites atteignent une valeur identique à 114 jours de viellissement.

L'augmentation de *E'nano* et *H* et la diminution de δ traduisent une réticulation de chaines du polymère induite pas le rayonnement UV. Ce phénomène de réticulation des chaînes dans le HDPE durant la photo-oxydation a déjà été reporté dans la littérature [95, 108] et est associé à la formulation du matériau et notamment à la présence d'additifs [118-120, 122].

La réticulation des chaines sous l'effet du veillissement est donc observée pour HDPE et les faces exposées des matériaux composites, à l'exception du C6 qui joue pleinement son rôle protecteur en empèchant même l'extrème surface du matériau d'être impactée par les UV. Cependant, le noir de carbone recyclé a aussi un rôle protecteur, les propriétés mécaniques des faces non exposées n'étant altérées par le vieillissement après 114 jours.

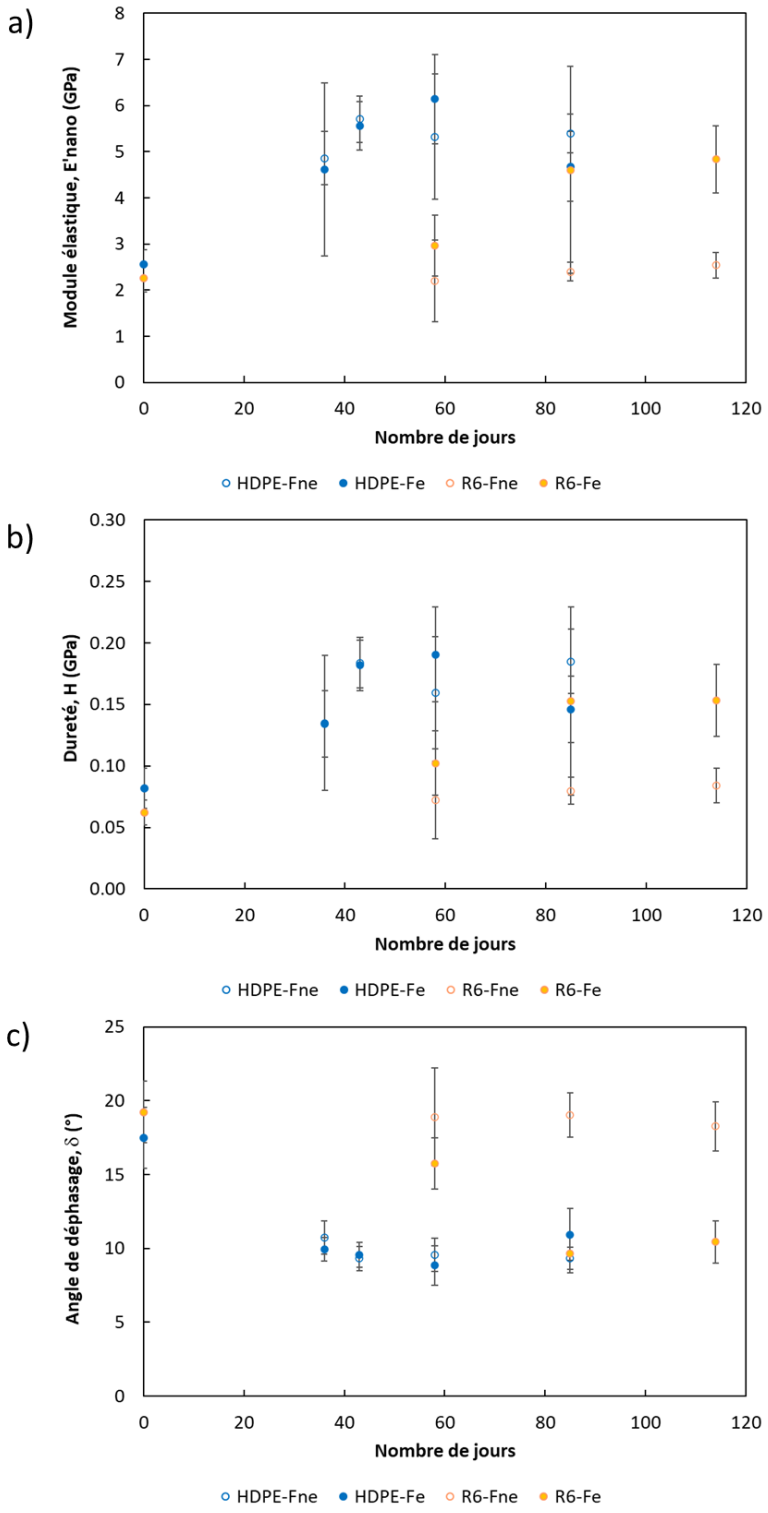


Figure 5.20 Évolution cinétique des propriétés mécaniques à nanoéchelles de HDPE et R6. Valeurs moyennées : a) module élastique *E'nano*, b) dureté *H* et c) angle de perte δ.

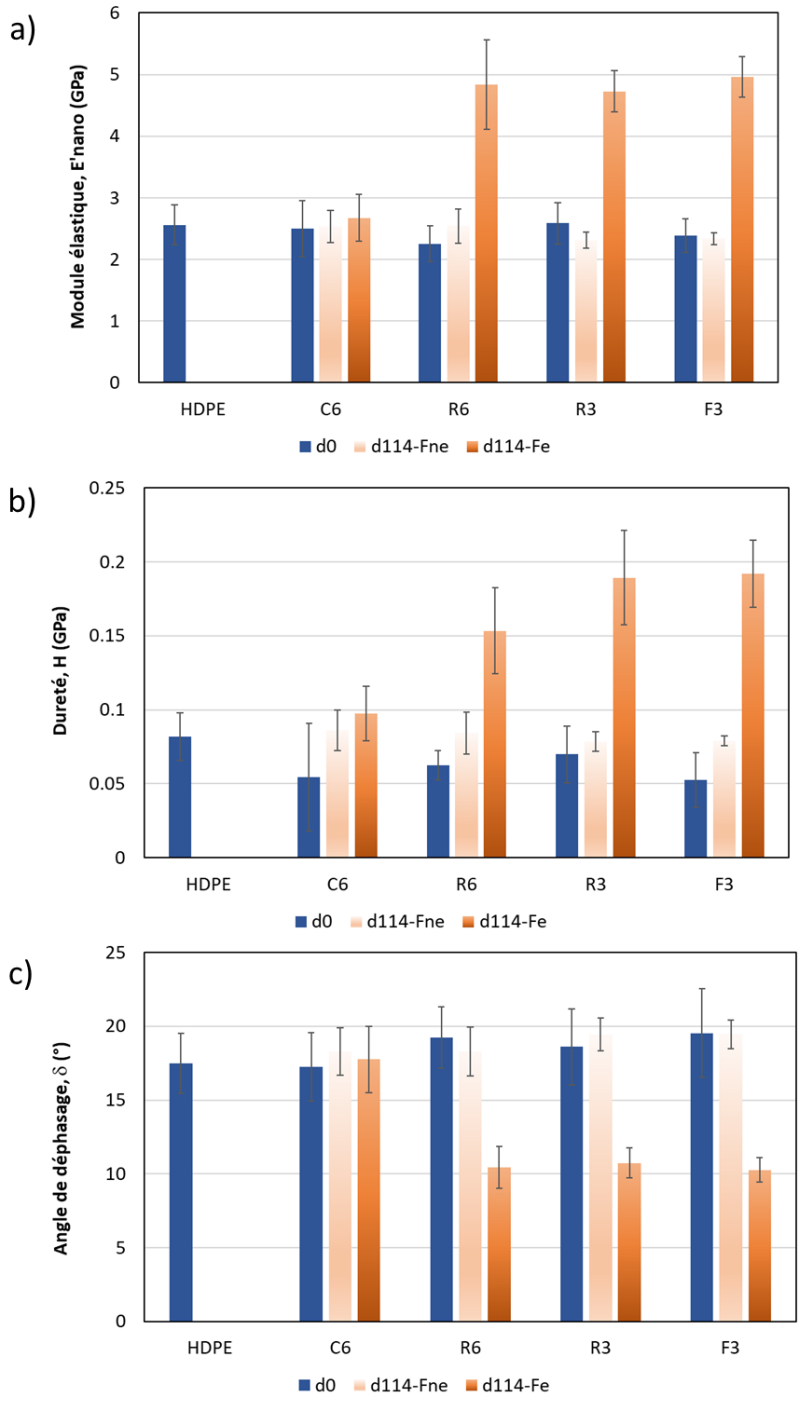


Figure 5.21 Propriétés mécaniques à nanoéchelles de HDPE et des composites à jour 0 et jour 114. Valeurs moyennées : a) module élastique *E'nano*, b) dureté *H* et c) angle de perte δ.

5.5 Relations entre les différentes caractérisations des matériaux vieillis

Lors de cette étude différentes caractérisations ont été mise en œuvre aussi bien pour caractériser le matériau de départ que pour suivre son évolution au cours du vieillissement. Des essais mécaniques ont été réalisées à multi-échelles et des tests ont également été effectués pour une même échelle : a macro-échelle, le module d'Young a été mesuré en traction et en DMA par exemple. Il apparaît donc intéressant dans un premier temps de comparer ces résultats entre eux. Dans un deuxième temps, différentes relations ont été exploitées entre les différentes mesures : taux de fissuration, indice carbonyle et propriétés mécaniques.

5.5.1 Comparaison des propriétés mécaniques à macro et nano-échelle

La **Figure 5.22** présente des résultats issus des différentes caractérisation du module élastique à macro et nano-échelle en traction pour le polymère HDPE et les composites C6, R6, R3 et F3 non vieillis. Ces mesures proviennent des tests en traction réalisées sur la machine de traction (*E* Traction), des tests dynamique en traction en DMA (*E'* DMA traction) et des tests en nanoindentation (*E'* Nano). La comparaison de ces tests réalisés à macro-échelle montre que les valeurs du module d'Young en traction sont sensiblement inférieures à celles du module élastique en DMA. Cette différence peut s'expliquer par le fait que :

- Les tests en traction sont en mode quasi-statique alors qu'en DMA ils sont réalisés en mode dynamique à une fréquence de 10 Hz.
- Les mesures en traction ont été réalisés sans extensomètre et par conséquent, l'allongement mesuré tient compte du déplacement des mors et de la déformation de l'échantillon, ce bien qu'une précontrainte de 5 N ait été appliquée avant chaque mesure. Cette surestimation de la déformation de l'échantillon entraîne une sous-estimation du module d'élasticité.

Le module d'Young mesuré à nano-échelle est systématiquement et significativement supérieur à celui mesuré à macro-échelle (DMA ou traction). Des effets de surface ont déjà été reportés dans le cas d'expérimentations en nanoindentation [162].

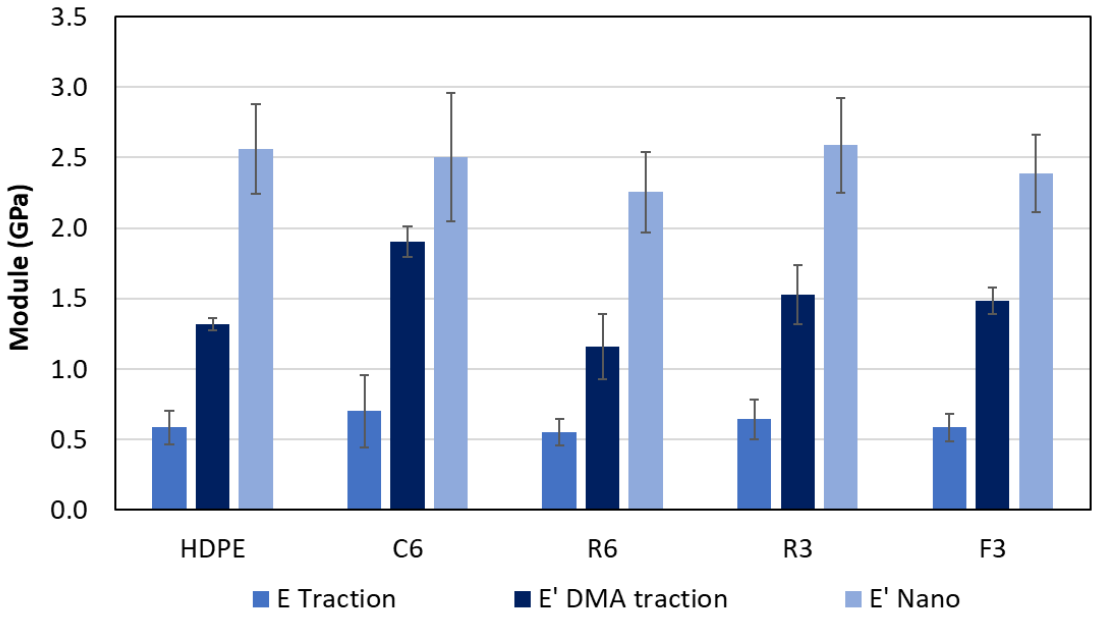


Figure 5.22 Comparaison de modules en traction à macro et nano-échelle : module en traction et modules élastiques en DMA traction et en nanoindentation provenant de différentes caractérisations du polymère HDPE et des composites non vieillis.

Quelle que soit la technique utilisée, la comparaison des différents matériaux montre que l'ajout de la charge de noir de carbone modifie peu les propriétés élastiques. Les valeurs propres à chaque type de test (*Emacro traction*, *E'macro DMA* et *E'nano*) montrent la même tendance pour l'ensemble des échantillons, à l'exception de C6 pour lequel les mesures à macro-échelle montre une légère augmentation, plus significative en comparaison aux autres matériaux. Pour C6, la dispersion des particules de noir de carbone semble impacter le volume de l'échantillon plutôt que sa surface.

Sur la **Figure 5.23**, ont été reportés les résultats du module élastique à macro et nano-échelle de l'ensemble des échantillons vieillis et non vieillis. La **Figure 5.23a** montre que l'évolution des propriétés mécaniques à macro-échelle est beaucoup moins marquée que celles observées à nano-échelle pour l'ensemble des matériaux étudiés, à l'exception de C6 pour lequel les propriétés mécaniques évoluent peu. La faible sensibilité des mesures à l'échelle macro peut s'expliquer d'une part, par le fait que seul 20 % de la largeur de l'échantillon étudié est modifié par le vieillissement, et d'autre part, qu'à cette échelle, les résultats mécaniques sont très certainement influencés par les fissures. La **Figure 5.23b** reprend les résultats de HDPE et R6 de la **Figure 5.23a** additionnés de

ceux à 58 jours de vieillissement pour HDPE et R6 (barres orange). En effet, pour le HDPE, il n'a pas été possible de réaliser des mesures jusqu'à 114 jours de vieillissement en nanoindentation car les surfaces étaient trop abîmées. Les données à 58 jours marquent la saturation au niveau du module élastique pour le HDPE (voir **Figure 5.20**) et pourraient donc être assimilées à 114 jours. Ceci n'est pas le cas pour R6 dont le module continue d'évoluer jusqu'à 114 jours.

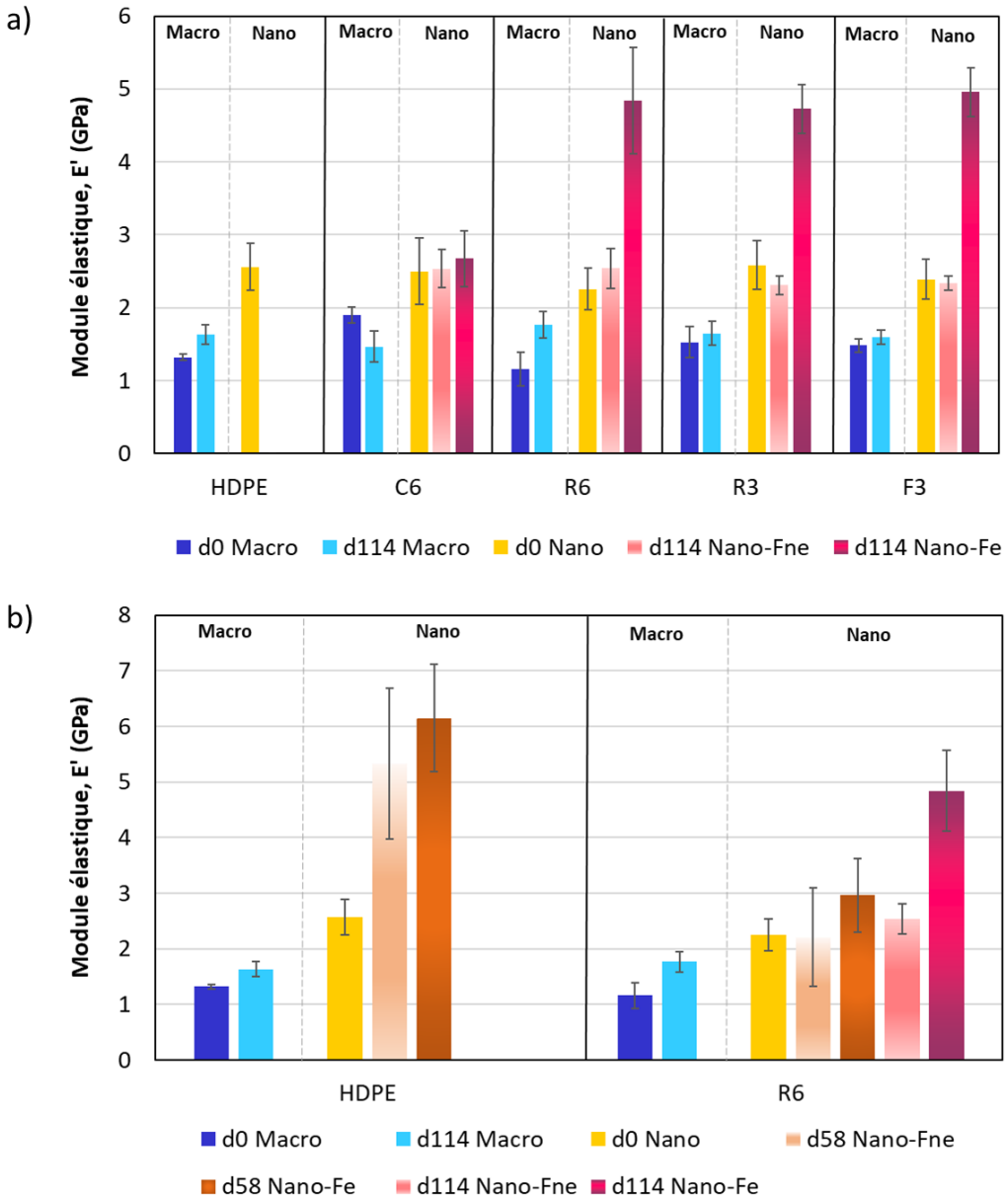


Figure 5.23 Module élastique à macro et nano-échelle des matériaux non vieillis et vieillis : d0 et d114 pour HDPE, C6, R6, R3 et F3, b) d0, d58 et d114 pour HDPE et R6. Mesures à nano-échelle de la surface non exposée (Fne) et exposée (Fe) aux UV.

5.5.2 Relation entre le degré d'oxydation et les propriétés nano-mécaniques

Afin d'évaluer l'influence de l'oxydation des matériaux sur les propriétés mécaniques à nano-échelle, leur évolution a été reportée en fonction de l'indice carbonyle associé comme le montre la **Figure 5.24** pour le HDPE et les composites.

Pour un indice carbonyle inférieur à 15, les propriétés mécaniques n'évoluent pas. Il faut atteindre un *CI* de l'ordre de 20 pour voir brutalement *E'nano* et *H* augmenter et δ diminuer. Pour les *CI* supérieurs à 20, les propriétés mécaniques semblent se décoreller du taux d'oydation de l'échantillon. Ces résultats montrent qu'il y aurait bien un seuil critique d'oxydation pour lequel il y aurait un changement brusque des propriétés mécaniques comme déjà observé dans des travaux antérieurs [188].

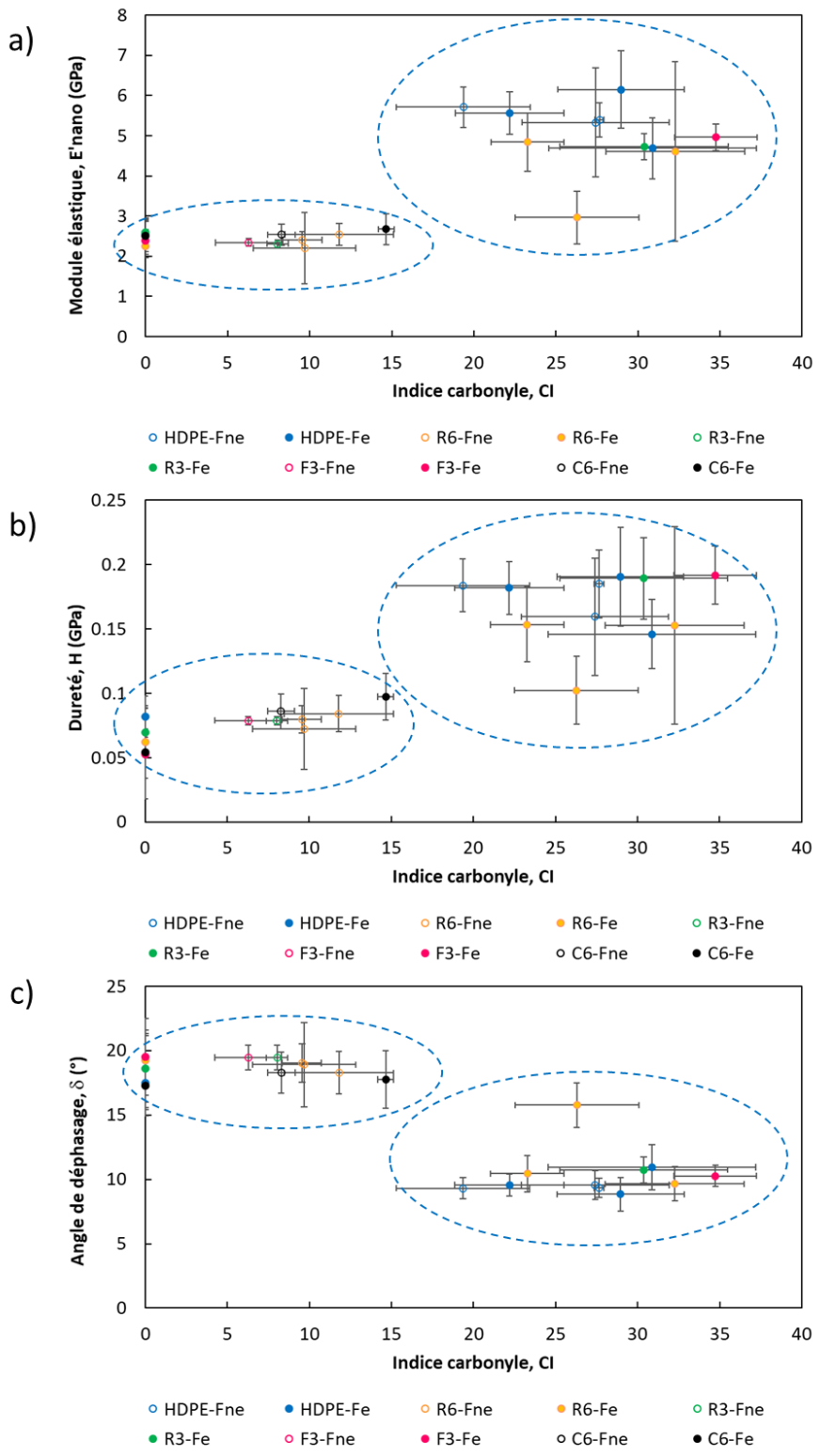


Figure 5.24 Évolution des propriétés mécaniques à nano-échelle avec l'indice carbonyle de HDPE et des composites : a) module élastique *E'nano*, b) dureté *H* et c) angle de déphasage δ.

5.5.3 Relation entre degré d'oxydation et le taux de fissuration

Les résultats précédents ont montrés que le composite C6 n'était pas oxydé et que parralèlement il ne présentait pas de fissures. Une question se pose sur la relation éventuelle entre la fissuration de l'échantillon et son degré d'oxydation.

La **Figure 5.25** montre l'évolution du pourcentage surfacique des fissures avec l'indice carbonyle mesuré en IR-ATR pour l'ensemble des matériaux étudiés. La fissuration semble apparaître pour des indices carbonyles de l'ordre de 20 pour l'ensemble des matériaux. Le pourcentage de fissures semble croître de façon exponentielle avec l'indice carbonyle pour le HDPE, pour les faces non-exposées et exposées. Pour les composites à base de noir de pyrolyse (R6, R3 et F3), l'impact du *CI* joue un rôle moins important au niveau du pourcentage de fissures. Les fissures apparaissent pour des *CI* sensiblement équivalents au HDPE mais se développent peu (inférieur à 10 % en tenant compte de l'incertitude).

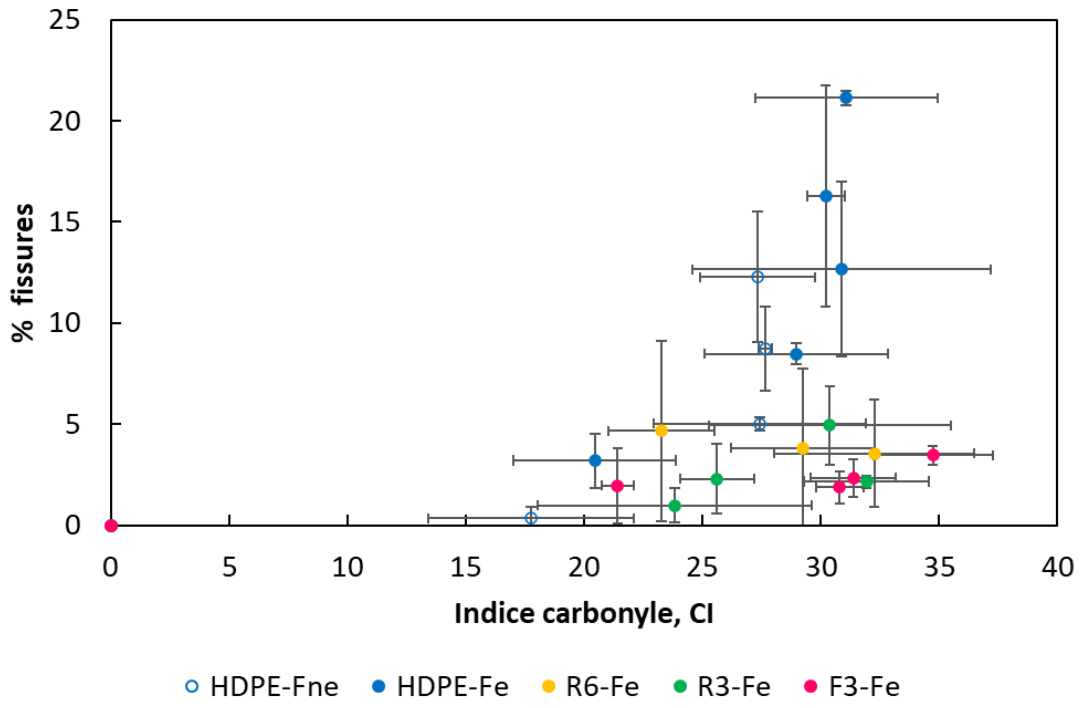


Figure 5.25 Évolution du pourcentage surfacique des fissures avec l'indice carbonyle pour HDPE et les composites R6, R3 et F3.

Ce résultat montre clairement que le noir de carbone joue un rôle important au niveau de la création des fissures mais aussi de leur propagation, bien qu'il y ait un fort indice d'oxydation. Le noir de

carbone est un obstacle à la propagation des fissures. Il faut rappeler que dans le cas de C6, aucune fissure n'est observée, bien que le taux d'oxydation puisse aller jusqu'à 20 en considérant l'écart-type (voir **Figure 5.12**). Ce résultat confirme que le noir de carbone sous forme nanométrique est beaucoup plus efficace pour limiter le vieillissement [96, 116, 143].

5.5.4 Relation entre le taux de fissuration et les propriétés nano-mécaniques

L'apparition de fissures à la surface du matériau vielli a parfois été reliée à la différence d'élasticité en surface vis-à-vis du volume du materiau [133, 162]. En effet ce gradient d'élasticité génèrerait des contraintes à la surface du matériau au cours du vieillissemnt qui se relâcheraient par fissuration de la surface. Par ailleurs, l'apparition des fissures et l'évolution des propriétés mécaniques à nano-échelle semble être associée à un indice carbonyle critique de 20, semblant indiquer une relation entre ces deux paramètres. Afin d'étayer cette hypothèse, l'évolution du module élastique en fonction du pourcentage de fissures a été étudié.

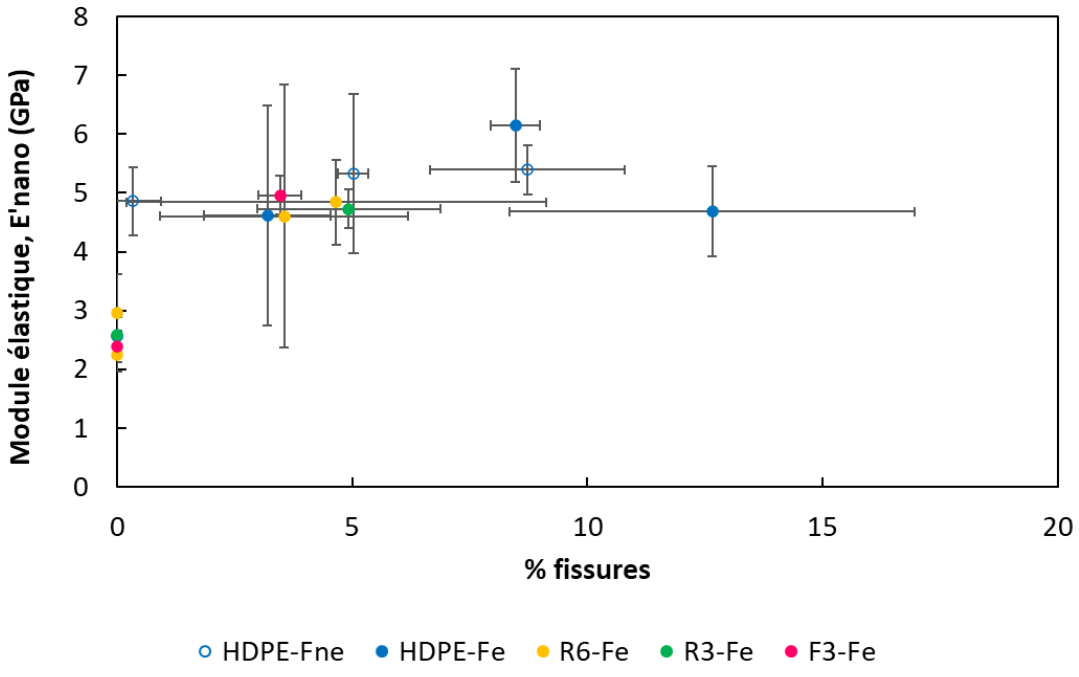


Figure 5.26 Évolution du module élastique *E'nano* avec le pourcentage surfacique de fissures pour HDPE et les composites R6, R3 et F3.

La **Figure 5.26** présente l'évolution de *E'nano* en fonction du pourcentage surfacique des fissures pour l'ensemble des matériaux. Dès l'apparition des fissures (0.34 % de taux surfacique), il y a

augmentation soudaine du module *E'nano*. Au-delà de ce point critique, les valeurs du module élastique sont décorrellées du pourcentage de fissures.

L'ensemble de ces études comparatives montre clairement que le mécanisme d'oxydation du HDPE et des composites, à l'exception de C6, se déroule selon deux étapes :

- Pour un *CI* inférieur à 15, le vieillissement du matériau se traduit par un phénomène d'oxydation sans modification des propriétés mécaniques.
- Pour un *CI* supérieur à 20, le vieillissement entraîne l'oxydation du matériau mais s'accompagne d'un phénomène de réticulation qui se traduit par une augmentation des propriétés mécaniques et l'apparition de fissures.

CHAPITRE 6 FABRICATION ADDITIVE

6.1 Fabrication de pièces composites par déposition de filament

La fabrication de pièces composites par déposition de filament (FDM) d'un matériau composite de matrice HDPE et noir de pyrolyse est une première étude. Le but est de valider le potentiel du noir de pyrolyse pour la fabrication de pièces sur mesure par cette technique. La fabrication de pièces par FDM requiert le contrôle de différents paramètres durant le processus, cependant l'élément principal reste la qualité du filament utilisé. La fabrication d'un filament composite parfait, sans porosités et homogène est en soit un défi [152]. La qualité des pièces imprimées dépend ensuite du processus de fabrication comme l'épaisseur des couches, l'orientation, la direction et largeur de la trame et sa largeur, l'espacement entre deux trames d'une même couche [189].

Trois types de filaments ont été fabriqués à partir des granulés (voir Chapitre 4) et étudiés : du filament fait à partir de la matrice seule HDPE, du filament composite fait à partir de noir de pyrolyse (R3 et F3) et du filament fait à partir de noir commercial (C3 et C6). Tous ces filaments fabriqués par extrusion présentent une bonne homogénéité apparente.

Les paramètres d'impression qui peuvent être contrôlés avec l'imprimante FDM utilisée sont : la température de la buse (entre 240 et 260°C pour le HDPE) [190], la température du lit sur lequel la pièce est déposée (maximum possible de 125°C), le type de substrat (verre ou carbone), la vitesse d'impression et l'orientation de la trame.

Différents défauts ont pu être observés lors des premières impressions et sont illustrés à la **Figure 6.1**. L'apparition de porosités (**Figure 6.1a**) arrive notamment lors du changement de direction du filament si la température n'est pas suffisamment élevée. Le collement à la buse et l'inter-diffusion entre les filaments (**Figure 6.1b**) peut survenir si la température est trop élevée à la buse. Le retrait partiel des pièces (**Figure 6.1c**) est fortement lié au polymère choisi et ses qualité adhésives. Ce retrait est également plus important pour les pièces de petites tailles. L'utilisation d'un support (*brim*) permet de le limiter. Le *brim* est sur les 2-3 premières couches de dépôt du filament seulement et est découpé par la suite.

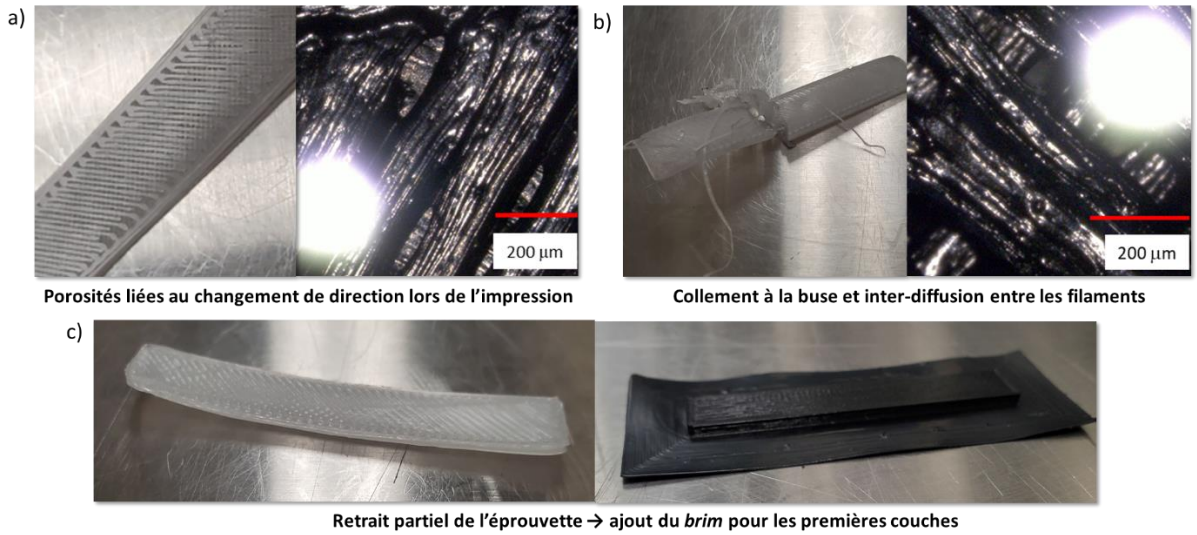


Figure 6.1 Exemples de défauts d'impression : image et visualisation en microscopie optique.

La **Figure 6.2** illustre une impression d'une éprouvette composite avec *brim* sur les premières couches. Une classification de la qualité des impressions des différents composites a été faite en se basant sur leur aspect visuel global; la meilleure impression étant celle de l'éprouvette HDPE. Cette classification est présentée à la **Figure 6.3**. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les composites présentant une charge moins importante en particules, le meilleur étant F3.

Le **Tableau 6.1** résume les paramètres qui ont été ajustés avec le filament de HDPE ainsi que les différents choix résultants de l'optimisation.

Le **Tableau 6.2** résume les paramètres optimisés pour les impressions avec le filament composite. Cette optimisation a été réalisée avec le filament R3.

Figure 6.2 Impression d'une éprouvette ISO 527-2 1BA avec Brim sur les premières couches.

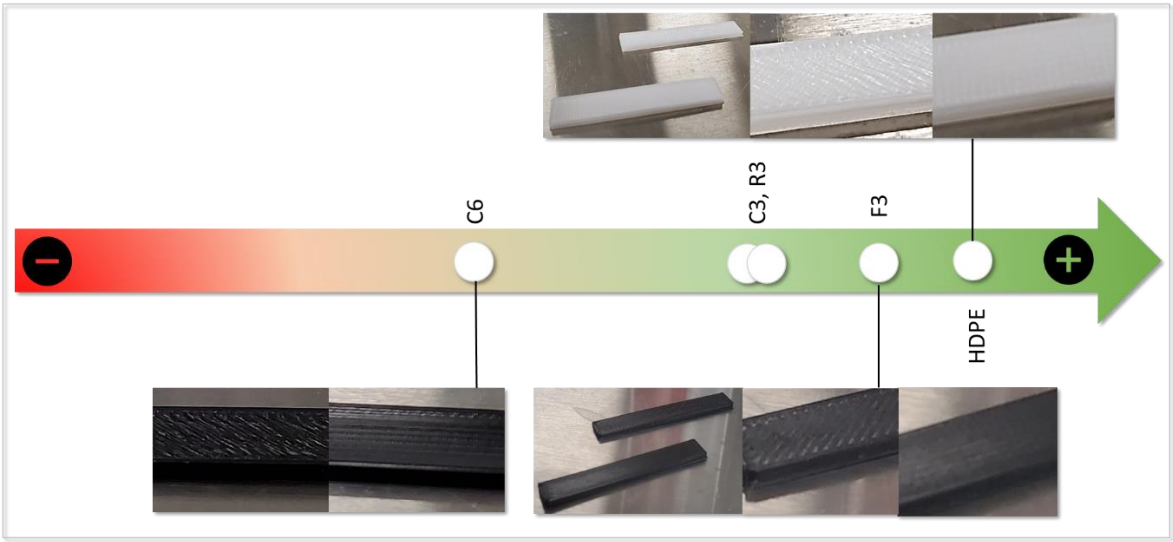


Figure 6.3 Classification des résultats des impressions basée sur l'apparence des éprouvettes.

Tableau 6.1 Paramètres d'impression et choix résultant de l'optimisation pour le filament HDPE

Paramètre	Possibilités	Choix
T buse	240 à 260°C avec un pas de 5°C	250°C
T lit	120°C et 125°C	125°C
Vitesse 1ère couche	5 mm/s, 10 mm/s, 20 mm/s	10 mm/s
Vitesse d'impression	5 mm/s, 10 mm/s, 20 mm/s	10 mm/s
Matériau de la plaque	Verre et carbone	Carbone
Support	Sans ou avec brim	Brim de 20 filaments

Tableau 6.2 Paramètres optimisés pour l'impression de pièces composites à partir des filaments.

Paramètre	Choix
T buse	252°C
T lit	125°C
Vitesse 1ère couche	10 mm/s
Vitesse d'impression	10 mm/s
Matériau de la plaque	Carbone
Support	Brim de 20 filaments

6.2 Caractérisation des propriétés mécaniques

Les éprouvettes rectangulaires fabriquées par FDM selon les deux orientations de filament 0°/90° et -45°/45° ont été testées en flexion 3 points. Une vérification de la validité des mesures en a été faite au préalable, notamment avec un standard de polycarbonate. Ces résultats sont détaillés à l'**Annexe G**. Les éprouvettes fabriquées par FDM ont été comparées à des éprouvettes fabriquées par thermocompression. Les résultats du module d'Young en flexion sont présentés à la **Figure 6.4**. Chaque résultat est la moyenne de trois tests. Le filament R6 n'a pas pu être utilisé pour les impressions 3D, il présentait des défauts de surface et de volume trop importants.

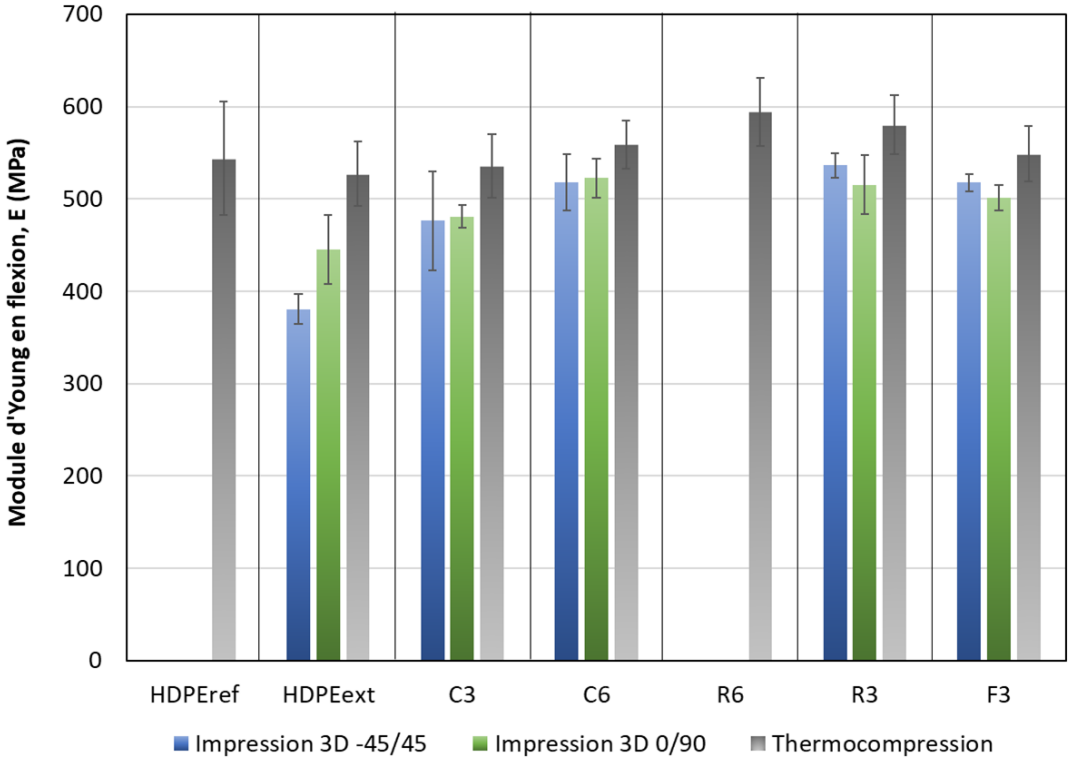


Figure 6.4 Module d'Young en flexion mesuré en DMA pour les éprouvettes imprimées 3D selon les deux orientation -45°/45° et 0°/90° et comparaison avec les éprouvettes fabriquées par thermocompression.

Les deux orientations d'impression 0°/90° et -45°/45° ne semblent pas avoir d'influence au niveau du résultat du module, en tenant compte de l'écart-type. Seul le HDPE présente un résultat de module plus bas pour les éprouvettes -45°/45° par rapport aux éprouvettes 0°/90°. De manière générale, les éprouvettes réalisées par thermocompression présentent toutes un module légèrement

plus élevé. Ces variations sont cependant peu significatives, étant incluses dans les barres d'erreur des mesures.

La **Figure 6.5** présente les courbes contrainte-déformation des tests de traction d'échantillons représentatifs pour chacun des composites fabriqués par FDM selon les deux orientations. Certaines courbes présentent un profil classique le polymère étiré qui rompt après striction comme R3 0°/90° (**Figure 6.5a**) ou C6 -45°/45° (**Figure 6.5b**), d'autres composites présentent une rupture fragile avec une rupture immédiate après l'atteinte de la contrainte maximale. Ceci est une indication probable de la décohésion de certains filaments durant le processus d'impression. Il est possible que la fusion des filaments était insuffisante. Cet élément aurait pu être amélioré avec une température plus élevée du lit, lequel ne pouvait pas aller au-delà de 125°C; une contrainte de l'équipement.

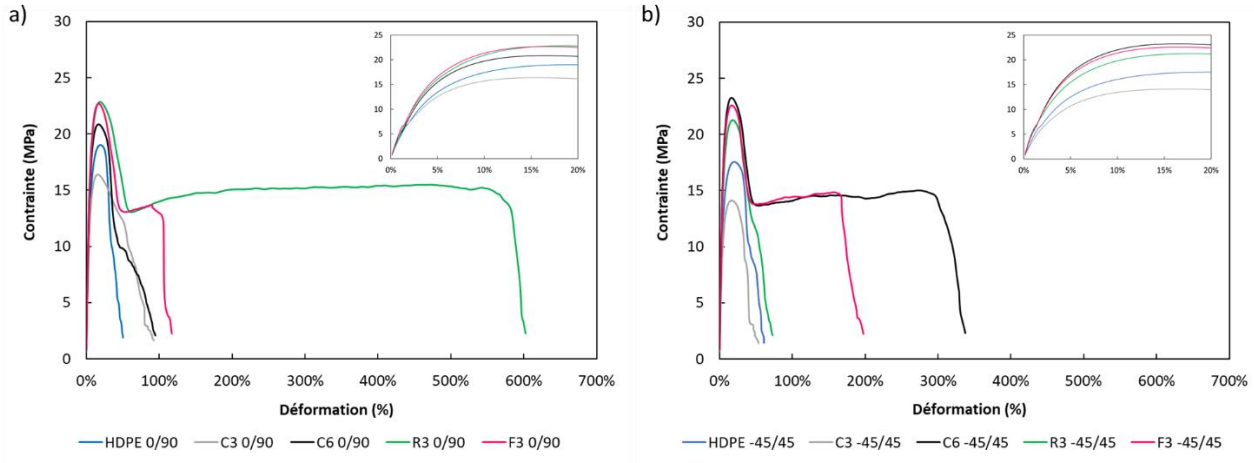


Figure 6.5 Courbes contrainte-déformation en traction de différents composites fabriqués par FDM : a) orientation 0°/90°, b) orientation -45°/45°.

La **Figure 6.6** présente les résultats moyennés des essais de traction. Les résultats de thermocompression y sont également présentés à titre de base comparative. De manière générale, il y a peu de différences entre les éprouvettes imprimées selon les deux orientations 0°/90° et -45°/45° pour le module d'Young, autour de 700 MPa (**Figure 6.6a**) et la contrainte maximale, autour de 20 MPa (**Figure 6.6b**), les résultats du module d'Young sont compris dans les barres d'erreur des mesures. Les résultats du module d'Young des éprouvettes imprimées sont similaires à ceux des éprouvettes isotropes réalisées par thermocompression de granulés extrudés (**Figure**

6.6a). En revanche la contrainte maximale des éprouvettes de la thermocompression est légèrement inférieure pour C6, R3 et F3 aux éprouvettes imprimées (**Figure 6.6b**).

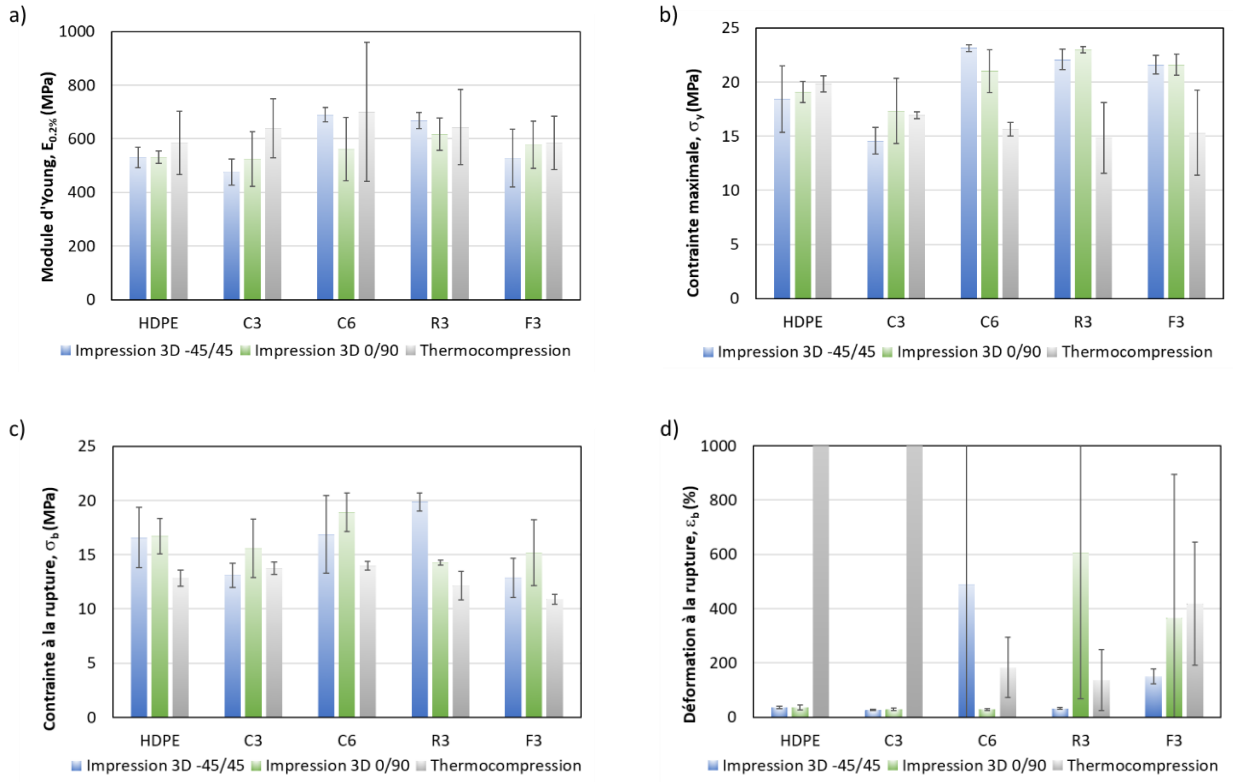


Figure 6.6 Résultats des tests en traction des composites fabriqués par FDM et comparaison avec la thermocompression : a) module d'Young sécant $E_{0.2\%}$, b) contrainte maximale σ_y, c) contrainte à la rupture σ_b, d) déformation à la rupture ε_b.

Les résultats de contrainte à la rupture (**Figure 6.6c**) ne présentent pas d'écarts très importants et semblent plutôt liés à la qualité générale des pièces qu'à l'orientation d'impression. Les résultats de thermocompression sont légèrement inférieurs, même si compris dans les barres d'erreur. L'allongement à la rupture (**Figure 6.6d**) en revanche présente d'importantes différences entre les éprouvettes imprimées et celle issues de la thermocompression. Le polymère HDPE qui présente une striction très importante pour les éprouvettes thermocompressées, casse au contraire rapidement pour les éprouvettes imprimées avec des valeurs similaires pour les deux orientations 0°/90° et -45°/45°. Le composite à base de noir commercial C3 présente également ces résultats d'allongement. Ces résultats pourraient être liés à la qualité du dépôt du filament et à un problème d'adhésion entre les couches imprimées. Une température de plaque plus élevée aurait probablement permis une meilleure cohésion entre les couches. Au niveau des résultats des

composites C6, R3 et F3, ils présentent des disparités importantes comme le montre les barres d'erreurs.

La fabrication FDM de composites recyclés permet globalement d'obtenir des résultats assez similaires à la fabrication par processus standard thermoplastique d'extrusion/thermocompression en ce qui a trait au module et à la contrainte maximale. En revanche, les propriétés à la rupture sont intimement liées à la qualité du dépôt des filaments et des améliorations doivent être apportées sur le plan du processus FDM.

Ces premières impressions sont concluantes au niveau des possibilités qu'offre l'utilisation du noir de carbone recyclé pour la fabrication additive.

6.3 Fabrication d'une pièce 3D complexe

Les paramètres d'impression optimisés des composites ont été utilisés pour la fabrication d'une pièce complexe. Pour des raisons liées au sujet du projet, le choix de la pièce complexe s'est porté sur un pneu. Les filaments R3 et F3 qui ont donné les meilleurs résultats lors de fabrication d'éprouvettes ont été utilisés. Ces impressions ont nécessité plusieurs essais et différents ajustements, notamment l'augmentation de la taille du *brim* de 20 à 60 filaments et l'ajout de supports verticaux pour limiter les décalages entre les couches. Le résultat final est présenté à la **Figure 6.7**.

Composite R3, dimensions: 78.0 mm dia. x 28.8 mm H Composite F3, dimensions: 68.4 mm dia. x 27.0 mm H

Figure 6.7 Résultat d'impression FDM de pièces composites complexes.

CHAPITRE 7 CONCLUSION

Ce projet de thèse original a pour but d'optimiser un matériau issu d'un déchet, le noir de carbone contenu dans les pneus usés, et de le valoriser dans la fabrication d'un composite de qualité commerciale. Ce composite est destiné à une application thermoplastique en extérieur dans un climat tropical; les secteurs ciblés étant le domaine agricole et le bâtiment/travaux publics. L'état de l'art montre qu'il n'y a pas d'étude comparable à ce jour avec du noir recyclé par pyrolyse. Il n'y a pas non plus d'études de durabilité réalisées avec type de matériau, à notre connaissance.

La matrice choisie est un polyéthylène haute densité, un des thermoplastiques les plus communément utilisés. Le HDPE est employé notamment dans la fabrication de tuyauterie servant à l'irrigation des cultures et dans les couvertures d'étanchéité des toitures. Le noir de carbone est une charge couramment utilisée dans les composites destinés aux utilisations en extérieur à cause de son action protectrice UV et de son faible coût. Le noir de carbone commercial est cependant d'origine fossile et est fabriqué par un procédé polluant. Dans un objectif de recyclabilité et d'économie circulaire, il est donc important de considérer son remplacement par un produit issu du recyclage : le noir de carbone récupéré dans les pneus usés (25-30 %) est un produit tout indiqué. Ceci permet de valoriser un produit issu d'un déchet.

Le noir recyclé est issu de la décomposition des pneumatiques par pyrolyse sous vide, un procédé vert, autothermique et sans effluents. Le noir de pyrolyse comprend principalement du carbone mais également tous les éléments solides entrant dans la composition des pneus. Bien qu'il ait été produit par un processus de pyrolyse optimisé, il a néanmoins quelques résidus carbonés en surface qui contribuent à l'agglomération des particules. Le premier défi de ce projet a été d'améliorer le noir de pyrolyse afin d'en faciliter la dispersion dans la matrice polymère HDPE. Pour cela des procédés physique (désagglomération par broyage) et chimique (fonctionnalisation) ont été utilisés. Étant donné que ce noir de pyrolyse doit être commercialisable, les processus post-pyrolyse ont tenu compte de ce facteur. La désagglomération des particules a été réalisée à l'aide d'un broyeur à billes et a permis de réduire le diamètre moyen de 400 μm à 20 μm. La fonctionnalisation chimique par voie gazeuse a été réalisée via une processus d'oxydation douce avec de l'air et a permis d'augmenter l'activité de surfaces du noir de pyrolyse par le greffage de groupement oxygénés [147]. Ces traitements peuvent être implantés facilement à la sortie du pyrolyseur.

Le compounding du noir de carbone et du HDPE a été réalisé à l'aide d'une extrudeuse bi-vis de format laboratoire. Différents composites ont été fabriqués à base de noir commercial et de noir de pyrolyse à des pourcentages de 3 et 6 % massique. Les composites à base de noir commercial sont utilisés comme comparateurs *benchmark*. Les éprouvettes pour les différentes caractérisations ont été produites par thermocompression. Tous les processus de fabrication ont été optimisés. Les études de vieillissement accéléré en thermo et photo-oxydation ont été réalisées sur des plaques fabriquées par procédé d'extrusion/thermocompression.

En termes de propriétés mécaniques, les matériaux composites à base de noir de pyrolyse tout comme ceux à base de noir commercial ont un module d'Young, une contrainte maximale et une contrainte à la rupture comparables au HDPE. Les différences se situent au niveau de l'allongement à la rupture. Le HDPE tout comme le composite à base de 3 % de noir commercial ont une élongation supérieure à 1000 %. Parmi les composites à base de noir de pyrolyse, celui contenant 3 % de noir fonctionnalisé a le plus grand allongement à la rupture qui est proche en moyenne de de 400 %. Ceci a été attribué aux groupement oxygénés greffés en surface des particules [147] qui limiteraient les interactions particules-particules et favoriseraient la dispersion du noir de carbone dans le polymère [116]. Il est possible également que le greffage de groupements oxygénés ait un impact sur la rugosité des particules.

Le cœur de la thèse réside dans les études de durabilité, le noir de carbone étant un matériau reconnu et efficace contre le vieillissement photo-oxydatif des polymères [96, 116, 138-142]. L'objectif était donc de voir si le noir de pyrolyse pouvait assurer cette protection contre le rayonnement UV, dans le but d'évaluer son potentiel pour remplacer le noir commercial d'origine fossile.

Des études de vieillissement thermo et photo-oxydatif ont été réalisées dans une enceinte de vieillissement accéléré. Des échantillons de composites à base de noir de pyrolyse avec et sans fonctionnalisation ont été ainsi testés en vieillissement et comparés à la matrice HDPE ainsi qu'un composite à base de noir commercial (*benchmark*). Les matériaux vieillis ont été caractérisés au niveau de leur topographie, de leur état d'oxydation en surface et en profondeur, de leur cristallinité et de leurs propriétés mécaniques à macro et à nano échelle. Les principaux résultats ont démontré :

- En termes de fissuration, le HDPE fissure sur deux faces (exposée et non exposée aux UV), atteignant un taux de fissuration de 25 % après 163 jours de vieillissement. Les fissures sont également réparties sur les deux surfaces. Les composites à base de noir de pyrolyse

présentent des fissures seulement sur la face exposée aux UV et elles ne sont pas réparties sur la totalité de la surface. Le taux maximal de fissuration est inférieur à 8% à 163 jours de vieillissement. Le composite à base de noir commercial nanométrique ne présente pas de fissure. Ceci montre que le noir de carbone joue un rôle important en limitant la propagation des fissures, qui est le mécanisme dominant de dégradation des polymères [115, 116].

- Les analyse de l'état d'oxydation des surfaces par infrarouge a permis de voir que les photons traversent la plaque polymère HDPE, les surfaces exposée et non exposée présentant un état d'oxydation similaire. Les composites à base de noir de pyrolyse présentent une oxydation sur la surface exposée aux UV et le composite *benchmark* à base de noir commercial présente peu d'oxydation, même pour la surface exposée. Le noir de carbone de pyrolyse absorbe donc bien les photons.
- Les analyses de l'état d'oxydation dans l'épaisseur des échantillon ont confirmé que l'action protectrice du noir de carbone était surtout en profondeur [122]. Le noir de carbone, en plus d'absorber les photons, limiterait également la diffusion de l'oxygène dans la masse du polymère [186, 187].
- La cristallinité des échantillons ne semble pas être affectée pas le vieillissement UV.
- Les tests mécaniques à nano-échelle ont permis de mettre en évidence l'impact de l'oxydation de l'extrême surface sur les propriétés mécaniques. Le module élastique et la dureté augmentent considérablement lors du vieillissement, atteignant le double de leur valeur initiale pour le HDPE et les composites à base de noir de pyrolyse. Il n'y a pas de changement pour le composites *benchmark* de noir de carbone commercial. Également l'angle de déphasage diminue. Ces changements surviennent durant les 40 premiers jours du vieillissement UV. Ceci confirme que le mécanisme de vieillissement du HDPE et de ces composites conduit à l'oxydation et la réticulation des chaînes [95, 108] .

Afin de mieux comprendre les mécanismes du vieillissement UV du HDPE et des composites à base de noir de pyrolyse, des relations ont été établies entre leur état d'oxydation (indice carbonyle, *CI*), le développement des fissures et leurs propriétés mécaniques. Ces études montrent clairement que le mécanisme d'oxydation du HDPE et des composites à base de noir de pyrolyse est lié à une valeur critique de l'indice carbonyle. Pour un *CI* inférieur à 15, le vieillissement oxydatif n'entraîne

pas ou peu l'apparition de fissures et n'entraîne pas de modification des propriétés mécaniques. Pour un *CI* supérieur à 20, le vieillissement oxydatif s'accompagne de réticulation qui se traduit par une augmentation des propriétés mécaniques et l'apparition de fissures.

Dans le but d'ouvrir de nouvelles voies d'applications pour ce composite fait à partir d'un matériau recyclé, la fabrication additive a été explorée. Les impressions de pièces ont été réalisées avec une imprimante 3D de base; quelques compromis ont dû être faits au niveau de certains réglages. Des éprouvettes de même que des pièces complexes ont été réalisées dans le cadre de cette étude préliminaire, démontrant ainsi la potentialité du composite noir de pyrolyse/HDPE pour la fabrication additive. L'utilisation d'une imprimante plus performante avec une plus grande latitude de réglages permettrait une étude plus approfondie de la fabrication additive. Également, d'autres matrices polymère pourraient être explorées, de source commerciales ou issues du recyclage, le HDPE présentant quelques soucis d'adhésion.

Le noir de carbone issu du recyclage par pyrolyse permet d'améliorer de façon notoire la protection UV du HDPE en limitant les mécanismes de dégradation. L'oxydation a lieu à la surface des composites sur la partie exposée seulement, et n'atteint pas la profondeur. Le fait qu'il soit moins performant que le noir de carbone de source commercial est lié à la taille de particules de l'ordre du micromètre (par rapport au nanomètre). Ce facteur est un élément qui doit être considéré de manière générale lors de l'utilisation de matériaux recyclés et n'est pas non plus limitant. Il ne faut pas perdre de vue l'industrialisation des processus et la viabilité économique du produit et les voies de recyclage doivent tenir compte des réalités du marché. Afin de rendre la performance du composite à base de noir de pyrolyse plus optimale, il est toujours possible de réaliser des mélanges de noir de carbone commercial/noir de pyrolyse ou d'étudier différents pourcentages de particules. Ces voies n'ont pas été explorées dans le cadre de cette étude mais pourrait faire l'objet de projets futurs.

L'idée de départ de ce projet de thèse était la valorisation d'un matériau issu d'un déchet, les pneus en fin de vie. Afin de rester dans un processus de circularité économique, la fabrication thermoplastique s'est imposée, ce qui permet ensuite de recycler le composite en vue de la fabrication de nouveaux matériaux. Afin de pousser un peu plus loin l'étude, il serait intéressant d'utiliser également un thermoplastique issu du recyclage en totalité ou en partie, ce qui permettrait d'étendre le cycle du recyclage à d'autres matériaux. Ceci impliquerait plusieurs défis au niveau

de la fabrication et des performances des produits, notamment du fait de la grande variabilité de la matière première.

Enfin, le procédé de pyrolyse est un procédé facilement implantable dans la réalité insulaire et économique qu'est la Guadeloupe. Le pyrolyseur est réalisé sur mesure, selon la quantité de pneus à valoriser. Également, il est possible d'ajouter des équipements en amont ou en aval du procédé pour le traitement du noir de pyrolyse, des huiles pyrolytiques et des gaz non condensables. Tous les produits de la pyrolyse peuvent être réutilisés soit pour la création de nouveaux matériaux, soit pour leur utilisation en tant que combustible pour les machines. En plus de créer de l'emploi, ceci permettrait de valoriser sur place les déchets de pneus en des produits à forte valeur ajoutée. Également, une usine de fabrication thermoplastique pourrait être implantée, ce qui permettrait de réaliser des pièces composites pour l'industrie locale.

RÉFÉRENCES

[1] ETRMA, "End of life tyres: A valuable resource with growing potential," European Tyre and Rubber Manufacturers Association (ERTMA)2011.

[2] J. D. Martinez, N. Puy, R. Murillo, T. Garcia, M. V. Navarro, and A. M. Mastral, "Waste tyre pyrolysis - A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 23, pp. 179-213, 2013.

[3] *Directive no 1999/31/CE du 26/04/99 concernant la mise en décharge des déchets*, U. Européenne, 1999.

[4] Recyc-Québec. (2018, February 19, 2018). *Programme québécois de gestion intégrée des pneus hors d'usage 2015-2020*. Available: https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/entreprises-organismes/mieux-gerer/pneus-hors-usage

[5] Recyc-Québec, "Pneus hors d'usage," ed. Québec, 2018.

[6] ACARP, "Annual Report 2017 - Association canadienne des agences de recyclage des pneus," 2017.

[7] U. T. M. Association, "2017 U.S. Scrap Tire Management Summary," Washington DC (USA)July 18, 2018 2018.

[8] A. Huot, "Incendie majeur chez Royal Mat à Beauceville," in *La Voix du Sud*, ed. Montréal (Québec), Canada, 2018.

[9] G. L. 1ère, "Un dépôt de pneus part en fumée dans la décharge de Folle Anse à Marie-Galante," in *Guadeloupe La 1ère*, ed. Guadeloupe, France: Guadeloupe La 1ère, 2019.

[10] ADEME, "Pneumatiques - Données 2020," ADEME, Angers (France)2020.

[11] ACARP, "Rapport annuel 2021 de l'Association Canadienne des Agences de Recyclage des Pneus," 2021.

[12] USTMA, "2019 US Scrapt Tire Management Summary," 2019.

[13] E. L. Crump, "Economic Impact Analysis For the Proposed Carbon Black Manufacturing NESHAP," U.S. Environmental Protection Agency (EPA)2000.

[14] B. B. C. BV, "Black Bear awarded as Technology Pioneer by World Economic Forum," ed, 2019.

[15] W. De Preter. (2022, 5 avril 2022) La ruée vers l'or noir des vieux pneus. *L'Echo*. Available: https://www.lecho.be/entreprises/chimie/la-ruee-vers-l-or-noir-des-vieux-pneus/10378425.html

[16] S. Reyne. (2020, 25 septembre 2020) Un projet européen coordonné par Michelin veut recycler les pneus usagés. *La Tribune, Auvergne, Rhône-Alpes*. Available: https://region-aura.latribune.fr/innovation/2020-09-25/un-projet-europeen-coordonne-par-michelin-veut-recycler-les-pneus-usages-857466.html

[17] J. Thoin-Bousquié. (2021, 31 août 2021) Comment Michelin et Continental comptent produire des pneus en boucle. *L'Usine Nouvelle*. Available:

https://www.usinenouvelle.com/article/comment-michelin-et-continental-comptent-produire-des-pneus-en-boucle.N1123189

[18] C. Roy, A. Chaala, H. Darmstadt, B. de Caumia, H. Pakdel, and J. Yang, "Conversion of used tires to carbon black and oil by pyrolysis," in *Rubber Recycling*, ed: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC., 2005, p. 528.

[19] S.-Q. Li, Q. Yao, W. S.-E., Y. Chi, and J.-H. Yan, "Properties of Pyrolytic Chars and Activated Carbons Derived from Pilot-Scale Pyrolysis of Used Tires," *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 55, pp. 1315-1326, 2005.

[20] INSEE. (2021). *Bilan économique - 2021*. Available: https://www.insee.fr/fr/statistiques/6324682

[21] D. A.-G. INSEE Antilles-Guyane, "L'industrie en Guadeloupe - Un secteur face à ses défis," GuadeloupeNovembre 2010.

[22] Alibaba. (2022). *Vente en ligne: noir de carbone, granules de HDPE avec/ sans noir de carbone, etc.* Available: http://www.alibaba.com

[23] S. Deveci, N. Preschilla, and B. Eryigit, "Effect of carbon black distribution on polyethylene pipes," in *19th Plastic Pipes Conference PPXIX*, Las Vegas (Nevada, USA), 2018, p. 9.

[24] C. B. Sales. (2018, January 16, 2018). *Carbon black: description, market prospects, industry history*. Available: https://www.premixgroup.com/product-cats/conductive-compounds/conductive-carbon-black

[25] C. Roy, "Séminaire technique - Recyclage des caoutchoucs par pyrolyse," presented at the CSMO Caoutchouc 2015, Orford (Québec, Canada), 2015.

[26] J. Rogeon, "Étude de la déminéralisation physique d'un noir de carbone obtenu par pyrolyse sous vide des pneus," Maîtrise ès Sciences Appliquées, Département de génie chimique, Université Laval, Québec (Canada), 2006.

[27] C. Roy, B. Labrecque, and B. De Caumia, "Recycling of scrap tires to oil and carbon black by vacuum pyrolysis," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 4, pp. 203-213, 1990.

[28] LRCCP, "Bioproof - Rapports axe Recyclage," Vitry-sur-Seine (France)2018.

[29] B. Sahouli, S. Blacher, F. Brouers, H. Darmstadt, C. Roy, and S. Kaliaguine, "Surface morphology and chemistry of commercial carbon black and carbon black from vacuum pyrolysis of used tyres " *Fuel*, vol. 75, pp. 1244-1250, 1996.

[30] C. Roy and H. Darmstadt, "Carbon blacks recovered from rubber waste by vacuum pyrolysis - comparison with commercial grades," presented at the International Conference on Rubbers, Calcutta (India), 1998.

[31] U. S. T. M. Association. (2018, February 19, 2018). *What's in a tire*. Available: https://www.ustires.org/whats-tire-0

[32] J. Dodds, W. F. Domenico, D. R. Evans, L. W. Fish, P. L. Lassahn, and W. J. Toth, "Scrap tires: A resource and technology evaluation of tire pyrolysis and other selected alternate technologies," U.S. Department of Energy, Idaho Falls, Idaho (USA)November 1983 1983.

[33] Michelin. (2019). *Tout sur le pneu*. Available: https://toutsurlepneu.michelin.com/le-pneu-cet-inconnu-les-materiaux

[34] *Directive no 2008/98/CE du 19/11/08 relative aux déchets et abrogeant certaines directives*, U. Européenne, 2008.

[35] *Directive no 2018/851 du 30/05/18 modifiant la directive 2008/98/CE relative aux déchets*, U. Européenne, 2018.

[36] M. d. l. t. é. e. s.-R. Francaise, "Décret n° 2015-1003 du 18 août 2015 relatif à la gestion des déchets de pneumatiques ", M. d. l. t. é. e. s.-R. Francaise, Ed., ed. France, 2015.

[37] ADEME, "Observatoire des Pneumatiques usagés - Rapport Annuel ADEME - Données 2016," ADEME, Angers (France)2016.

[38] M. d. l. J. d. Canada, "DORS/2013-198 - Règlement sur la sécurité des pneus de véhicule automobile," Ottawa (Canada)2015.

[39] M. d. l. J. d. Canada, "Loi canadienne de protection de l'environnement (1999)," Ottawa (Canada)1999 (2019).

[40] O. E. Carbon, "What is carbon black?," 2016.

[41] T. Patnaik and B. Brown, "Carbon black: why quality matters," in *Rubber & Plastics News*, December 13, 2010 ed, 2010.

[42] K. Ono, M. Yanak, S. Tanaka, Y. Saito, H. Aoki, O. Fukuda, T. Aoki, and T. Yamaguchi, "Influence of furnace temperature and residence time on configurations of carbon blacks," *Chemical Engineering Journal*, vol. 200-202, pp. 541-548, 2012.

[43] P. Bosch and J. Kuenen, "Greenhouse gas efficiency of industrial activities in EU and Non-EU," TNO Built Environment and Geosciences, The Netherlands TNO-034-UT-2009-01420_RPT-ML, 2009.

[44] S. Rodat, S. Abanades, and G. Flamant, "Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype," *Solar Energy*, vol. 85, pp. 645-652, 2011.

[45] K. Guérin, M. Dubois, A. Houdayer, and A. Hamwi, "Applicative performances of fluorinated carbons through fluorination routes: A review," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 134, pp. 11-17, 2012.

[46] P. Thomas, J.-L. Mansot, A. Molza, F. Begarin, M. Dubois, and K. Guérin, "Friction properties of fluorinated graphitized carbon blacks," *Tribology Letters*, vol. 56, pp. 259-271, 2014.

[47] F. Rodriguez-Reinoso, "The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis," *Carbon*, vol. 36, pp. 159-175, 1998.

[48] C. Moreno-Castilla, "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials," *Carbon*, vol. 42, pp. 83-94, 2004.

[49] G. Wu, S. Asai, C. Zhang, T. Miura, and M. Sumita, "A delay of percolation time in carbon-black filled conductive polymer composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, pp. 1480-1487, 2000.

[50] A. Afzal, A. Kausar, and M. Siddiq, "Perspectives of Polystyrene Composite with Fullerene, Carbon Black, Graphene, and Carbon Nanotube: A Review," *Polymer-Plastics Technology and Engineering,* vol. 55, pp. 1988-2011, 2016.

[51] A. Vassiliou, D. Bikiaris, K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, S. Y. Stavrev, and A. Docoslis, "Nanocomposites of isotactif polypropylene with carbon nanoparticles exhibiting enhanced stiffness, thermal stability and gas barrier properties," *Composites Science and Technology,* vol. 68, pp. 933-943, 2008.

[52] A. Yaya, B. Agyei-Tuffour, D. Dodoo-Arhin, E. Nyankson, E. Annan, D. S. Konadu, E. Sinayobye, E. A. Baryeh, and C. P. Ewels, "Layered nanomaterials - a review," *Global Journal of Engineering, Design & Technology,* vol. 1, pp. 32-41, 2012.

[53] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, "A roadmap for graphene," *Nature,* vol. 490, pp. 192-200, 2012.

[54] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsim, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthioux, C. RaePark, J. M. D. Tascon, and J. Zhang, "All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials," *Carbon,* vol. 65, pp. 1-6, 2013.

[55] W. M. Hess, L. L. Ban, and G. C. McDonald, "Carbon Black Morphology: I. Particle Microstructure. II. Automated EM Analysis of Aggregate Size and Shape," *Rubber Chemistry and Technology,* vol. 42, pp. 1209-1234, 1969.

[56] M. A. M. Souza and L. C. Pardini, "Influence of basal plane domains in the tribological behavior of graphites," *Revista Matéria,* vol. 11738, pp. 706-713, 2016.

[57] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, and L. L. Ban, "A test object and criteria for high resolution electron microscopy," *Journal of Applied Cristallography,* vol. 1, pp. 1-19, 1968.

[58] J. Biscoe and B. E. Warren, "An X-ray study of carbon Black," *Journal of Applied Physics,* vol. 13, pp. 364-371, 1942.

[59] B. E. Warren, "X-ray study of the graphitization of carbon black," in *2nd Biennal Conference on Carbon,* University of Buffalo, Noew-York (USA), 1955, pp. 49-58.

[60] R. P. J. Hjelm, W. A. Wampler, P. A. Seeger, and M. Gerspacher, "The microstructure and morphology of carbon black: A study using small angle neutron scattering and contrast variation," *Journal of Materials Research,* vol. 9, pp. 3210-3222, 1994.

[61] A. I. Medalia, "Morphology of Aggregates - VI. Effective volume of aggregates of carbon black from electron microscopy; application to vehicule absorption and to die swell of filled rubber," *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 22, pp. 115-131, 1970.

[62] R. L. Vander Wal, A. J. Tomasek, K. Street, D. R. Hull, and W. K. Thompson, "Carbon Nanostructure Examined by Lattice Fringe Analysis of High-Resolution Transmission Electron Microscopy Images," *Applied Spectroscopy,* vol. 58, pp. 230-237, 2004.

[63] J.-B. Donnet and E. Custodéro, "Ordered structures observed by scanning tunnelling microscopy at atomic scale on carbon black surfaces," *Carbon,* vol. 30, pp. 813-817, 1992.

[64] B. Sahouli, S. Blacher, F. Brouers, R. Sobry, G. Van den Bossche, B. Diez, H. Darmstadt, C. Roy, and S. Kaliaguine, "Surface monrphology of commercial carbon blacks and carbon

blacks from pyrolysis of used tyres by small-angle X-ray scattering," *Carbon,* vol. 34, pp. 633-637, 1996.

[65] J. H. L. Watson, "The Morphology of Carbon Black Particles in Shadow-Cast Specimens," *Journal of applied physics,* vol. 20, pp. 747-753, 1949.

[66] J.-B. Donnet and A. Voet, *Carbon Black: Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement*. New-York, 1976.

[67] T. C. Gruber, T. W. Zerda, and M. Gerspacher, "Three-dimensional morphology of carbon black aggregates," *Carbon,* vol. 31, pp. 1209-1218, 1993.

[68] K. Nyazi, A. Baçaoui, A. Yaacoubi, H. Darmstadt, A. Adnot, and C. Roy, "Influence of carbon black surface chemistry on the adsorption of model herbicides from aqueous solution," *Carbon,* vol. 43, pp. 2215-2234, 2005.

[69] T. Ungar, J. Gubicza, G. Ribarik, C. Pantea, and T. W. Zerda, "Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis," *Carbon,* vol. 40, pp. 929-937, 2002.

[70] J.-B. Donnet, "Fifty years of research and progress on carbon black," *Carbon,* vol. 32, pp. 1305-1310, 2005.

[71] M.-J. Wang, C. A. Gray, S. A. Reznek, K. Mahmud, and Y. Kotsovsky, "Carbon black," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* vol. 4, Wiley, Ed., ed. New-York (USA): John Wiley & Sons, 2003, pp. 761-803.

[72] A. A. S. f. T. a. Materials, "D1765-17 Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products," ed: ASTM Compass, 2017.

[73] J. Piskorz, P. Majerski, D. Radlein, T. Wik, and D. S. Scott, "Recovery of Carbon Black from Scrap Rubber," *Energy & Fuels,* vol. 13, pp. 544-551, 1999.

[74] C. Carbon, "Tire Rubber Carbon Blacks, Grades & Applications," C. B. Manufacturer, Ed., ed, 2019.

[75] M. Gerspacher and C. P. O'Farrell, "Tire Compound Materials Interactions," *Raw Materials and Applications,* vol. 54, pp. 153-158, 2001.

[76] J. H. Fielding, "Impact Resilience in Testing Channel Black," *Industrial & Engineering Chemistry,* vol. 29, pp. 880-885, 1937.

[77] D. S. Villars, "Studies on Carbon Black. III. Theory of Bound Rubber " *Journal of Polymer Science,* vol. 21, pp. 257-271, 1956.

[78] P. J. Flory, "Constitution of Three-Dimensional Polymers and the Theory of Gelation," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 63, pp. 3083-3100, 1941.

[79] W. H. Stockmayer, "Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymer," *Journal of Chemical Physics,* vol. 11, pp. 45-55, 1943.

[80] W. H. Stockmayer, "Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers II. General Cross Linking," *Journal of Chemical Physics,* vol. 12, pp. 125-131, 1944.

[81] G. Heinrich and T. A. Vilgis, "Contribution of entanglements to the mechanical properties of carbon black- filled polymer networks," *Macromolecules,* vol. 26, pp. 1109-1119, 1993.

[82] P. Song, C. Wan, Y. Xie, Z. Zhang, and S. Wang, "Stepwise exfoliation of bound rubber from carbon black nanoparticles and the structure characterization," *Polymer Testing,* vol. 71, pp. 115-124, 2018.

[83] J.-B. Donnet and A. Vidal, "Carbon black: Surface properties and interactions with elastomers," *Advances in Polymer Science,* vol. 76, pp. 103-127, 1986.

[84] P. T. Williams, "Pyrolysis of waste tyres: a review," *Waste Management,* vol. 33, pp. 1714-1728, 2013.

[85] W. Kaminsky and H. Sinn, "Pyrolysis of Plastic Waste and Scrap Tires Using a Fluidized-Bed Process," in *Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass* vol. 130, A. S. Series, Ed., ed, 1980, pp. 423-439.

[86] W. Kaminsky, G. Mennerich, and Z. Zhang, "Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 85, pp. 334-337, 2009.

[87] L. Moulin, S. Sa Silva, A. Bounaceur, M. Herblot, and Y. Soudais, "Assesment of recovered carbon black obtained by waste tires steam water thermolysis: an industrial application," *Waste Biomass Valor,* vol. 8, pp. 2757-2770, 2017.

[88] S.-Q. Li, Q. Yao, Y. Chi, J.-H. Yan, and K.-F. Cen, "Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research,* vol. 43, pp. 5133-5145, 2004.

[89] C. Roy, "Vacuum Pyrolysis of Scrap Tires," US4740270 Patent, 1988.

[90] C. Roy, D. Blanchette, and B. de Caumia, "Horizontal moving and stirred bed reactor," US6042696A Patent, 2000.

[91] H. Darmstadt, C. Roy, and S. Kaliaguine, "Inorganic components and sulphur compounds in carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires," *Kautschuk und Gummi Kunststoffe,* vol. 47, pp. 891-895, 1994.

[92] A. Chaala, H. Darmstadt, and C. Roy, "Acid-base method for the demineralization of pyrolytic carbon black," *Fuel Processing Technology,* vol. 46, pp. 1-15, 1996.

[93] S. Deveci, N. Antony, and B. Eryigit, "Effect of carbon black distribution on the properties of polyethylene pipes - Part 1: Degradation of post yield mechanical properties and fracture surface analyses," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 148, pp. 75-85, 2018.

[94] P. Gijsman, G. Meijers, and G. Vitarelli, "Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 65, pp. 433-441, 1999.

[95] G. Grause, M.-F. Chien, and C. Inoue, "Changes during the weathering of polyolefins," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 181, 2020.

[96] J. V. Accorsi, "The Impact of Carbon Black Morphology and Dispersion on the Weatherability of Polyethylene," *Kautschuk und Gummi Kunststoffe,* vol. 6, pp. 321-326, 2001.

[97] G. Pircheraghi, A. Sarafpour, R. Rashedi, K. Afzali, and M. Adibfar, "Correlation between rheological and mechanical properties of black PE100 compounds - Effet of carbon black masterbatch," *Express Polymer Letters,* vol. 11, pp. 622-634, 2017.

[98] T. M. Malik, P. J. Carreau, M. Grmela, and A. Dufresne, "Mechanical and Rheological Properties of Carbon Black Filled Polyethylene," *Polymer Composites,* vol. 9, pp. 412-418, 1988.

[99] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, and A. Shamiri, "A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 89, pp. 143-151, 2010.

[100] Z. Korenova, J. Haydary, J. Annus, J. Markos, and L. Jelemensky, "Pore structure of pyrolyzed scarp tires," *Chemical Papers,* vol. 62, pp. 86-91, 2008.

[101] E. L. K. Mui, D. C. K. Ko, and G. McKay, "Production of active carbons from waste tyres - a review," *Carbon,* vol. 42, pp. 2789-2805, 2004.

[102] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska, "Reporting physiorption data for gas/solid systems - with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure and Applied Chemistry,* vol. 57, pp. 603-619, 1985.

[103] R. Bardestani and S. Kaliaguine, "Steam activation and mild air oxidation of vacuum pyrolysis biochar," *Biomass and Bioenergy,* vol. 108, pp. 101-112, 2018.

[104] R. Bardestani, C. Roy, and S. Kaliaguine, "The effect of biochar mild air oxidation on the optimization of lead (II) adsorption from wastewater," *Journal of Environmental Management,* vol. 240, pp. 404-420, 2019.

[105] H. Deng, C. T. Reynolds, N. O. Cabrera, N.-M. Barkoula, B. Alcock, and T. Peijs, "The water absorption behaviour of all-polypropylene composites and its effect on mechanical properties," *Composites: Part B,* vol. 41, pp. 268-275, 2010.

[106] E. Richaud and J. Verdu, "Vieillissement chimique des polymères - Mécanismes de dégradation (AM3151 V2)," in *Technique de l'ingénieur*, T. d. l'ingénieur, Ed., ed France: Technique de l'ingénieur, 2011.

[107] J. Lacoste, D. Vaillant, and S. Chmela, "Gamma-, Photo-, and Thermally-Initiated Oxidation of Polyolefines used in Packaging," *Journal of Polymer Engineering,* vol. 15, pp. 139-152, 1995.

[108] N. S. Allen, *Degradation and stabilisation of polyolefins*. New York (USA): Applied Science Publishers, 1983.

[109] J. C. W. Chien, "On the possible initiation of photooxidation by charge-transfer excitation," *The Journal of Physical Chemistry,* vol. 69, pp. 4317-4325, 1965.

[110] F. Tüdos and M. Iring, "Polyolefine oxidation: rates and products," *Acta Polymerica,* vol. 39, pp. 19-26, 1988.

[111] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Foldes, B. Pukanszky, and S. Therias, "Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 98, pp. 2383-2390, 2013.

[112] U. W. Gedde, J. Viebke, H. Leijstrom, and M. Ifwarson, "Long-term properties of hot-water polyolefin pipes - a review," *Polymer Engineering and Science,* vol. 34, pp. 1773-1787, 1994.

[113] N. M. Stark and L. M. Matuana, "Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 86, pp. 1-9, 2004.

[114] E. Richaud and J. Verdu, "Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation (AM3152 V1)," in *Technique de l'ingénieur*, T. d. l'ingénieur, Ed., ed France: Technique de l'ingénieur, 2011.

[115] I. Yakimets, D. Lai, and M. Guigon, "Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 86, pp. 59-67, 2004.

[116] M. Liu and A. R. Horrocks, "Effect of Carbon Black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 75, pp. 485-499, 2002.

[117] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N. S. Allen, and E. Fontan, "Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* vol. 147, pp. 213-224, 2002.

[118] F. Gugumus, "The performance of light stabilizers in accelerated and natural weathering," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 50, pp. 101-116, 1995.

[119] P. Gijsman, "New synergists for hindered amine light stabilizers," *Polymer,* vol. 43, pp. 1573-1579, 2002.

[120] J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise, and L. Akcelrud, "Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 79, pp. 385-397, 2003.

[121] J. L. Hodgson and M. L. Coote, "Clarifying the Mechanism of the Denisov Cycle: How do Hindered Amine Light Stabilizers Protect Polymer Coatings from Photo-oxidative Degradation?," *Macromolecules,* vol. 43, pp. 4573-4583, 2010.

[122] O. Haillant and J. Lemaire, "Natural and artificial photo-aging of non-stabilized and pigmented, hindered-amine stabilized propylene-ethylene copolymers," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 91, pp. 2748-2760, 2006.

[123] P. Gijsman and J. Sampers, "The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradation chemistry of polyethylene," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 58, pp. 55-59, 1997.

[124] E. Yousif and R. Haddad, "Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: a review," *Springer Plus,* vol. 2, pp. 398-430, 2013.

[125] Y. Hoshikawa, B. An, S. Kashihara, T. Ishii, M. Ando, S. Fujisawa, K. Hayakawa, S. Hamatani, H. Yamada, and T. Kyotani, "Analysis of the interaction between rubber polymer and carbon black surfaces by efficient removal of physisorbed polymer from carbon-rubber composites," *Carbon,* vol. 99, pp. 148-156, 2016.

[126] J. Verdu, "Effect of Aging on the Mechanical Properties of Polymeric Materials," *Journal of Macromolecular Science: Part A Pure and Applied Chemistry,* vol. 31, pp. 1383-1398, 1994.

[127] C. Rouillon, P. O. Bussiere, E. Desnoux, S. Collin, C. Vial, S. Therias, and J.-L. Gardette, "Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation?," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 128, pp. 200-208, 2016.

[128] J. Lacoste, Y. Deslandes, P. Black, and D. J. Carlsson, "Surface and bulk analyses of the oxidation of polyolefins," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 49, pp. 21-28, 1995.

[129] U. W. Gedde and J.-F. Jansson, "Determination of thermal oxidation of high density polyethylene pipes using differential scanning calorimetry," *Polymer Testing,* vol. 1, pp. 303-312, 1980.

[130] X. Colom, J. Canavate, P. Pages, J. Saurina, and F. Carrasco, "Changes in Crystallinity of the HDPE Matrix in Composites with Cellulosic Fiber Using DSC and FTIR," *Journal of Reinforced Plastics and Composites,* vol. 19, pp. 818-830, 2000.

[131] M. Kaci, T. Sadoun, and S. Cimmino, "Crystallinity Measurements of Unstabilized and HALS-stabilized LDPE Films Exposed to Natural Weathering by FT-IR, DSC and WAXS Analyses," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization,* vol. 6, pp. 455-464, 2001.

[132] A. A. S. f. T. a. Materials, "D3895-19 Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry1," ed: ASTM Compass, 2019.

[133] T. Pertin, G. Minatchy, M. Adoue, A. Flory, and L. Romana, "Investigation of nanoindentation as a fast characterization tool for polymer degradation study," *Polymer Testing,* vol. 81, 2019.

[134] A. C. Tavares, J. V. Gulmine, L. Lepeienski, and L. Akcelrud, "The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 81, pp. 367-373, 2003.

[135] M. Dalibart and L. Servant, "Spectroscopie dans l'infrarouge (P2845 V3)," in *Technique de l'ingénieur,* T. d. l'ingénieur, Ed., en ligne ed. France: Technique de l'ingénieur, 2000.

[136] M. Nowicki, A. Richterb, B. Wolfb, and H. Kaczmarek, "Nanoscale mechanical properties of polymers irradiated by UV," *Polymer,* vol. 44, pp. 6599-6606, 2003.

[137] J. T. Gruver and K. W. Rollman, "Antioxidant Properties of Carbon Balck in Unsaturated Elastomers. Studies with cis-Polybutadiene," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 8, pp. 1169-1183, 1964.

[138] W. L. Hawkins, R. H. Hansen, W. Matreyek, and F. H. Winslow, "The effect of carbon black on thermal antioxidants for polyethylene," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 1, pp. 37-42, 1959.

[139] W. L. Hawkins, V. L. Lanza, B. B. Loeffler, W. Matreyek, and F. H. Winslow, "New thermal antioxidants for polyethylene containing carbon black," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 1, pp. 43-49, 1959.

[140] V. T. Wallder, W. J. Clarke, J. B. Decoste, and J. B. Howard, "Weathering Studies on Polyethylene," *Industrial & Engineering Chemistry,* vol. 42, pp. 2320-2325, 1950.

[141] J. Mwila, M. Miraftab, and A. R. Horrocks, "Effect of carbon black on the oxidation of polyolefins - An overview," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 44, pp. 351-356, 1994.

[142] A. R. Horrocks, J. Mwila, M. Miraftab, M. Liu, and S. S. Chohan, "The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene 2. Thermal and photodegradation," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 65, pp. 25-36, 1999.

[143] J. B. Howard and H. M. Gilroy, "Natural and artificial weathering of polyethylene plastics," *Polymer Engineering and Science,* vol. 9, pp. 286-294, 1969.

[144] E. Jakab and M. Omastova, "Thermal decomposition of polyolefin/carbon black composites," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 74, pp. 204-214, 2005.

[145] H. Schonborn and J. P. Luongo, "Effect of Fillers on the Photooxidative Stabilization of Polyethylene," *Macromolecules,* vol. 2, pp. 364-366, 1969.

[146] K. M. Seven, J. M. Cogen, and J. F. Gilchrist, "Nucleating Agents for High-Density Polyethylene—A Review," *Polymer Engineering and Science,* vol. 56, pp. 541-554, 2016.

[147] I. C. P. Diby, P. G. Atheba, and S. Kaliaguine, "Controlled air oxidation for surface functionalization of pyrolytic carbon black," *En cours de soumission,* 2022.

[148] P. Khadka, J. Ro, H. Kim, I. Kim, J. T. Kim, H. Kim, J. M. Cho, G. Yun, and J. Lee, "Pharmaceutical particle technologies: An approach to improve drug solubility, dissolution and bioavailability," *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences,* vol. 9, pp. 304-316, 2014.

[149] C. F. Burmeister and A. Kwade, "Process engineering with planetary ball mills," *Chem Soc Rev,* vol. 42, pp. 7660-7, Sep 21 2013.

[150] T. Mazerolles, M.-C. Heuzey, M. Soliman, H. Martens, R. Kleppinger, and M. A. Huneault, "Development of co-continuous morphology in blends of thermoplastic starch and low-density polyethylene," *Carbohydrate Polymers,* vol. 206, pp. 757-766, 2019.

[151] J. R. C. Dizon, A. H. Espera Jr, Q. Chen, and R. C. Advincula, "Mechanical characterization of 3D-printed polymers," *Additive Manufacturing,* vol. 20, pp. 44-67, 2018.

[152] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, and D. Hui, "3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective," *Composites : Part B,* vol. 110, pp. 442-458, 2017.

[153] A. A. S. f. T. a. Materials, "B822-20 Standard Test Method for Particle Size Distribution of Metal Powders and Related Compounds by Light Scattering," ed: ASTM Compass, 2020.

[154] F. Carrasco, P. Pagès, S. Pascual, and X. Colom, "Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation," *European Polymer Journal,* vol. 37, pp. 1457-1464, 2001.

[155] A. Tidjani, "Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 68, pp. 465-469, 2000.

[156] L. Douminge, "Étude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence," Thèse de Doctorat Spécialité Science des Matériaux, UFR Sciences Fondamentales et Sciences pour l'Ingénieur - Science des Matériaux, Université de La Rochelle, La Rochelle (France), 2010.

[157] L. Servant, G. Le Bourdon, and T. Buffeteau, "Comprendre la spectroscopie infrarouge: principes et mise en oeuvre," *Photoniques,* vol. 53, pp. 68-73, mai/juin 2011 2011.

[158] M. Dalibart and L. Servant, "Spectroscopie dans l'infrarouge," in *Technique de l'ingénieur*, T. d. l'ingénieur, Ed., en ligne ed. France: Technique de l'ingénieur, 2000.

[159] A. A. S. f. T. a. Materials, "D638-14 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic," ed: ASTM Compass, 2014.

[160] I. O. o. S. ISO, "ISO 527-2 Plastiques - Détermination des propriétés en traction," in *Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics*, ed: Afnor Editions, 2012.

[161] A. A. S. f. T. a. Materials, "D790-17 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials," ed: ASTM Compass, 2017.

[162] T. Pertin, "Etude d'une matrice thermoplastique sous contraintes environnementales tropicales : approche multi-échelle," PhD, Physic department, Université des Antilles, Guadeloupe (FWI), 2022.

[163] H. Hertz, "Über die Berührung fester elastischer Körper," *Journal für die reine und angewandte Mathematik,* vol. 92, pp. 156-171, 1881.

[164] I. N. Sneddon, "The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile," *International Journal of Engineering Science,* vol. 3, pp. 47-57, 1965.

[165] I. N. Sneddon and J. W. Harding, "The elastic stresses produced by the indentation of the plane surface of a semi-infinite elastic solid by a rigid punch," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society,* vol. 41, pp. 16-26, 1945.

[166] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research,* vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.

[167] X. Li and B. Bhushan, "A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications," *Materials Characterization,* vol. 48, pp. 11-36, 2002.

[168] B. Bhushan, "Depth-sensing nanoindentation measurement techniques and applications," *Microsystem Technologies,* vol. 23, pp. 1595-1649, 2017.

[169] J. Hay, P. Agee, and E. Herbert, "Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing," *Experimental techniques,* vol. 34, pp. 86-94, 2010.

[170] W. J. Wright and W. D. Nix, "Storage and loss stiffnesses and moduli as determined by dynamic nanoindentation," *Journal of Materials Research,* vol. 24, pp. 863-871, 2009.

[171] I. O. o. S. ISO, "ISO 14577-1 Matériaux métalliques - Essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et de paramètres des matériaux," in *Partie 1 : méthode d'essai*, ed, 2015.

[172] J. Pak, "Reversible Melting and Crystallization of Short and Long Flexible Chain Molecules by Temperature-Modulated Calorimetry," Doctor of Philosophy, University of Tennessee, Knoxville (Tennessee), USA, 2001.

[173] Y. Xie, Q. Zhang, and X. Fan, "Study of the Fine Crystalline Structure of Polyethylenes via Annealing and Thermal Fractionation," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 89, pp. 2686-2691, 2003.

[174] P. C. Painter and M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer science*. Basel, Switzerland: Technomic Publishing Company, Inc., 1997.

[175] B. Goderis, "Thermal behaviour and real-time morphology of polyolefin systems," *Fibres & Textiles in Eastern Europe,* vol. 11, pp. 14-19, 2003.

[176] L. Boudou and J. Guastavino, "Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement," *Journal of Physics D: Applied Physics,* vol. 35, pp. 1555-1561, 2002.

[177] F. M. Mirabella and A. Bafna, "Determination of the Crystallinity of Polyethylene/-Olefin Copolymers by Thermal Analysis: Relationship of the Heat of Fusion of 100% Polyethylene Crystal and the Density," *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics,* vol. 40, pp. 1637-1643, 2002.

[178] A. Chamayou and J. Fages, "Broyage dans les industries agroalimentaires," in *Technologie des pulvérulents dans les IAA*, ed France: Lavoisier, Sciences & Techniques Agroalimentaires, 2003, pp. 275-406.

[179] Belaroui, "Compréhension des mécanismes de fragmentation par analyse granulométrique et morphologique," PhD, Génie de procédés, Institut National Polytechnique de Lorraire, France, 1999.

[180] R. Laniel, M. Tchikou, and J.-C. Sangleboeuf, "Simulation et analyse d'un broyeur à billes par éléments discrets," presented at the 10e colloque national en calcul des structures, Giens, France, 2011.

[181] B. Vergnes, "Extrusion Defects and Flow Instabilities of Molten Polymers," *International Polymer Processing,* vol. 30, pp. 3-28, 2015-03 2015.

[182] G. Zerbi, G. Gallino, N. Del Fanti, and L. Baini, "Structural depth profiling in polyethylene films by multible internal reflection infra-red spectroscopy," *Polymer,* vol. 30, pp. 2324-2327, 1989.

[183] H. Hagemann, R. G. Snyder, A. J. Peacock, and L. Mandelkern, "Quantitative Infrared Methods for the Measurement of Crystallinity and Its Temperature Dependence: Polyethylene," *Macromolecules,* vol. 22, pp. 3600-3606, 1989.

[184] K. Leskovics, M. Kollar, and P. Barczy, "A study of structure and mechanical properties of welded joints in polyethylene pipes," *Materials Science and Engineering A,* vol. 419, pp. 138-143, 2006.

[185] J. Almond, P. Sugumaar, M. N. Wenzel, G. Hill, and C. Wallis, "Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy," *e-Polymer,* vol. 20, pp. 369-381, 2020.

[186] G. C. Furneaux, K. J. Ledbury, and A. Davis, "Photo-oxidation of thick polymer samples - Part 1: the variation of photo-oxidation with depth in naturally and artificially weathered low density polyethylene," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 3, pp. 431-442, 1981.

[187] A. V. Cunliffe and A. Davis, "Photo-oxidation of thick polymer samples - Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 4, pp. 17-37, 1982.

[188] I. O. o. S. ISO, "ISO 10640 Plastiques - Méthodologie d'évaluation du photovieillissement des polymères par spectroscopie IRTF et UV/visible," ed, 2011.

[189] A. K. Sood, R. K. Ohdar, and S. S. Mahapatra, "Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts," *Materials and Design,* vol. 31, pp. 287-295, 2010.

[190] C. G. Schirmeister, T. Hees, E. H. Licht, and R. Milhaupt, "3D printing of high density polyethylene by fused filament fabrication," *Additive Manufacturing,* vol. 28, pp. 152-159, 2019.

[191] F. A. Morrison, *Understanding Rheology*. New York (USA): Oxford University Press, Inc., 2001.

ANNEXE A : COMPLÉMENT DES MESURES EN RHÉOLOGIE

Mesures en rhéologie en mode cisaillement simple et SAOS

La viscosité en cisaillement simple [191], se traduit par :

$$\eta(\gamma) = \frac{-\tau_{21}}{\dot{\gamma}} \tag{A.1}$$

Avec τ_{21} la contrainte en cisaillement et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement appliqué.

Les tests en SAOS sont réalisés dans les limites de la viscosité linéaire des matériaux, appelé domaine LVE (*Linear Visco Elasticity*). Dans le domaine LVE, les déformations s'additionnent. Il est donc possible d'avoir une équation constitutive pour les matériaux et ainsi en déduire leurs propriétés. La contrainte sinusoïdale en cisaillement s'exprime de la manière suivante [191] :

$$-\tau_{21}(t) = \tau_0 cos\delta \sin(\omega t) + \tau_0 sin\,\delta \cos(\omega t) \tag{A.2}$$

Avec τ_0 l'amplitude de contrainte, ω la fréquence angulaire (rad/s) et δ l'angle de déphasage entre la déformation imposée et la contrainte mesurée. Le taux de déformation est donné par :

$$\dot{\gamma}_{21}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \tag{A.3}$$

Pour les matériaux élastiques, la contrainte τ_{21} est directement proportionnelle à la déformation imposée γ_{21} et ils obéissent donc à la loi de Hooke :

$$\tau_{21} = -G\gamma_{21} \tag{A.4}$$

Avec G le module élastique. La fonction matérialisée SAOS devient alors:

$$\frac{-\tau_{21}}{\gamma_0} = G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) \tag{A.5}$$

Avec l'amplitude de déformation $\gamma_0 = \dot{\gamma}_0/\omega$ et G' le module élastique et G'' le module visqueux. Le facteur d'amortissement, $Tan\,\delta = G''/G'$.

Vérification du domaine de viscoélasticité linéaire (LVE)

La vérification du domaine de viscoélasticité linéaire (LVE) se fait en mode SAOS (*Small Amplitude Oscillatory Shear*), par un balayage en amplitude de déformation à une fréquence choisie. Dans le domaine LVE, la viscosité ne varie pas avec l'amplitude de déformation. Ce test

doit être réalisé pour toutes les gammes de fréquences qui seront étudiées. L'amplitude de déformation qui sera choisie doit se situer au niveau du plateau de la viscosité pour toutes les fréquences qui seront testées.

Un balayage en amplitude allant de 0.01 à 10 % est réalisé pour deux fréquences : une faible fréquence de 0.01 Hz et une fréquence de 100 Hz. Ces fréquences limites couvrent la gamme du balayage en fréquence qui sera effectué par la suite.

La **Figure A. 1** montre l'évolution de la viscosité complexe avec l'amplitude de déformation pour deux échantillons : le HDPE et le composite C3. Le composite C3 a été choisi préférentiellement à R3 car les particules sont nanométriques et sont plus susceptibles aux éventuelles interactions polymère-particules qui se peuvent amener une non-linéarité dans la courbe viscosité complexe-déformation. La viscosité complexe ne varie pas pour les deux fréquences choisies ni pour les deux matériaux testés. Le choix de l'amplitude de déformation de 0.5% est fait pour les tests de balayage en fréquence qui suivront.

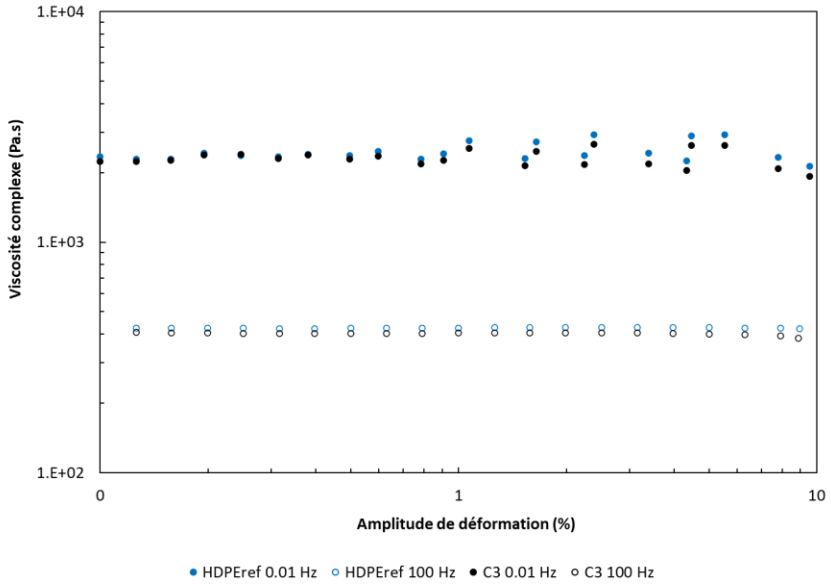


Figure A. 1 Évolution de la viscosité complexe avec l'amplitude de déformation pour HDPE et C3.

Vérification de la règle de Cox-Merz

La règle de Cox-Merz permet d'associer la viscosité complexe à la viscosité en cisaillement. Une mesure est réalisée en mode rotationnel et une autre mesure est réalisée en mode SAOS.

L'évolution de la viscosité en cisaillement η avec le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) est juxtaposée à l'évolution de la viscosité complexe η^* avec la fréquence angulaire ω (rad/s). Cette règle se traduit par l'équation suivante :

$$|\eta^*(\omega)| = \eta\,(\dot{\gamma} = \omega) \tag{A.6}$$

La **Figure A. 2** illustre cette évolution pour le HDPE et le composite C3. Comme il y a superposition des deux courbes pour les deux matériaux, la viscosité complexe peut donc être associée à la viscosité en cisaillement.

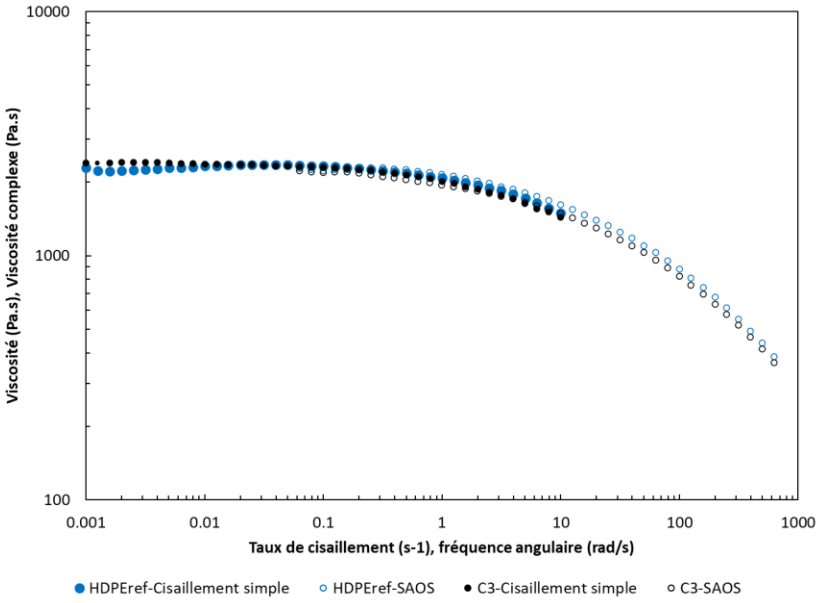


Figure A. 2 Évolution de la viscosité en cisaillement avec le taux de cisaillement et de la viscosité complexe avec la fréquence angulaire pour HDPE et C3.

ANNEXE B : COMPLÉMENT DES MESURES EN DMA (VISCOANALYSEUR VA4000)

Vérification de la dimension des échantillons par rapport aux limites de raideur machine

La **Figure A. 3** montre la fenêtre de la limite de la raideur en fonction de la fréquence pour les tests avec le serre-joint traction pour barreaux. La raideur du matériau est calculée. Ceci permet de vérifier que la plage du module d'Young qui sera mesurée et les dimensions de l'éprouvette garantissent une raideur calculée dans la fenêtre de mesure de l'appareil.

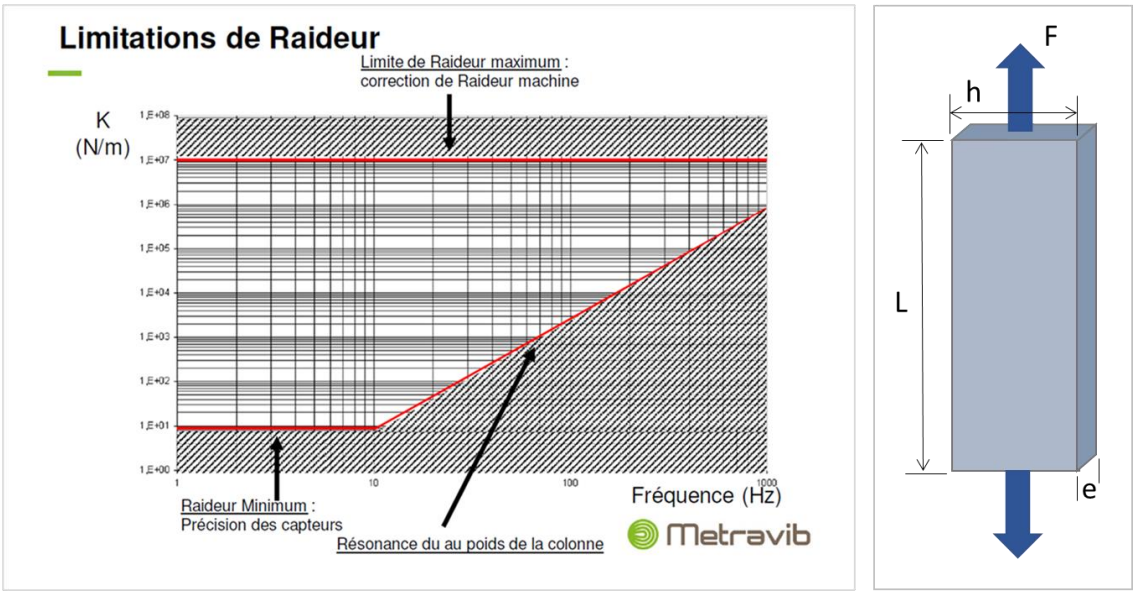


Figure A. 3 Fenêtre des limitations de la raideur du viscoanalyseur VA4000 avec l'utilisation du serre-joint traction pour barreaux et dimensions caractéristiques de l'éprouvette.

Le module complexe est défini par l'expression:

$$E^* = E' + i\,E'' = {}^{\sigma_0}/_{\varepsilon_0} \tag{A.7}$$

Avec ses composantes du module élastique $E' = |E^*|\,cos\delta$ et du module visqueux $E'' = |E^*|\,sin\delta$.

Dans le cas de déformation réversible (zone linéaire) : $\delta \rightarrow 0^{\circ}$

La raideur se calcule à partir du module élastique :

$$E' = K\, F_c\, F_f\, cos\delta \tag{A.8}$$

Avec K la raideur, F_c et F_f des facteurs de forme et δ l'angle de déphasage entre la sollicitation en déformation et la réponse de la contrainte. La raideur est donc:

$$K = \frac{E}{F_c\, F_f} \tag{A.9}$$

avec les facteurs de forme :

$$F_f = \frac{h}{S_e} \qquad \text{et} \qquad F_c = \frac{1}{1 + 2\left({S_e}/{S_l}\right)^2} \tag{A.10}$$

La surface excitée est $S_e = e \cdot L$ et la surface latérale, $S_l = e\, h\, (e + L)$. La dimension e correspond à l'épaisseur, L la largeur de l'éprouvette et h la hauteur (**Figure A. 3**).

Pour un choix de dimensions d'éprouvette e x L x h de 2 x 10 x 20 mm. Pour un module maximal de 1100 MPa, la raideur de K = 1.10 E 06 N/m et pour un module minimal de 120 MPa, la raideur est K = 1.20 E 05 N/m. Les mesures seront à l'intérieur des limites machine pour les essais.

Vérification de l'indépendance du module élastique à la fréquence

La **Figure A. 4** illustre le module élastique évalué aux fréquences de 10 Hz et 100 Hz. Le module est indépendant de la fréquence.

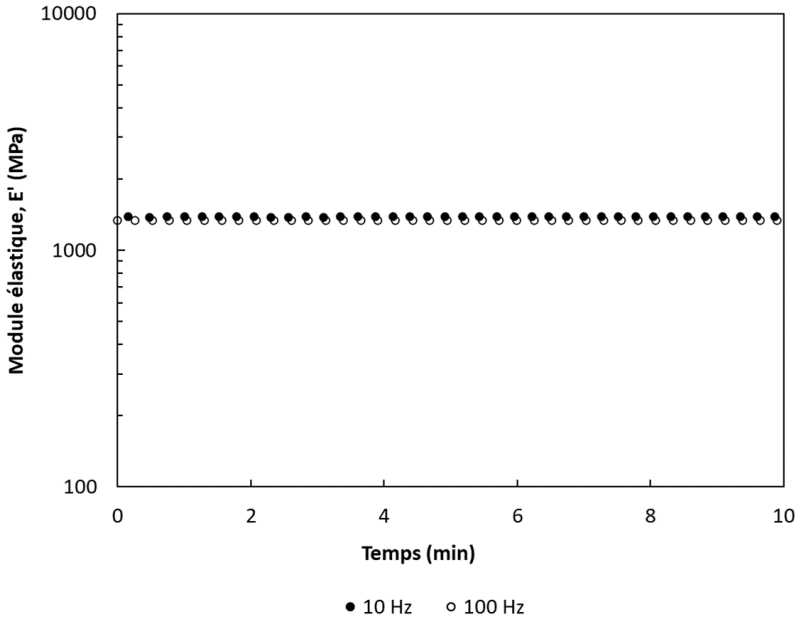


Figure A. 4 Module élastique du HDPE évalué à 10 Hz et 100 Hz.

ANNEXE C : COMPLÉMENT DES MESURES EN NANOINDENTATION

Mesures en mode CSM (*Continuous Stiffness Measurement*)

Pour les mesures en mode dynamique CSM [169], la charge imposée est définie par :

$$P(t) = P_0\, e^{i\omega t} \tag{A.11}$$

Et la réponse en déplacement par :

$$z(t) = z_0\, e^{i(\omega t - \delta)} \tag{A.12}$$

Avec P_0 l'amplitude de la charge, z_0 l'amplitude du déplacement, ω la fréquence d'excitation et δ le déphasage entre la charge et la réponse de l'indenteur, soit la composante visqueuse du matériau.

La raideur de contact est définie par :

$$S = \frac{P_0}{z_0}\cos\varphi - (K_i - m_i\omega^2) \tag{A.13}$$

Avec K_i et m_i, respectivement la raideur et la masse de l'indenteur.

ANNEXE D : ÉLABORATION DES PREMIERS MÉLANGES COMPOSITES

Les premières fabrications de composites ont été réalisées au mélangeur interne Brabender avec la matrice polymère HDPEref à laquelle a été ajouté soit le noir commercial CBc_EP100 soit le noir de pyrolyse rCB_NF. Les particules ne noir de carbone ont été utilisées tels que reçues et n'ont subi aucune modification avant leur introduction dans le Brabender. Ces mélanges ont été réalisés avec 3% massique de particules.

Le Brabender est tout d'abord mis à la température de consigne, puis les ingrédients ont été introduit à faible vitesse de mélange de 50 rpm progressivement : le polymère d'abord puis les particules en deux fois. La durée totale d'introduction des matériaux est de 10 minutes. La température de consigne ainsi que les paramètres restants du mélange ont fait l'objet d'une optimisation suivant une méthode DOE (*Design of Experiment*). Trois variables ont été définies: la température, la vitesse maximale et le temps de mélange à cette vitesse et des valeurs minimales et maximales ont été fixées pour chacune de ces variables pour un design expérimental 2^3, pour un total de 8 expériences. Ce schéma expérimental est illustré à la **Figure A. 5**.

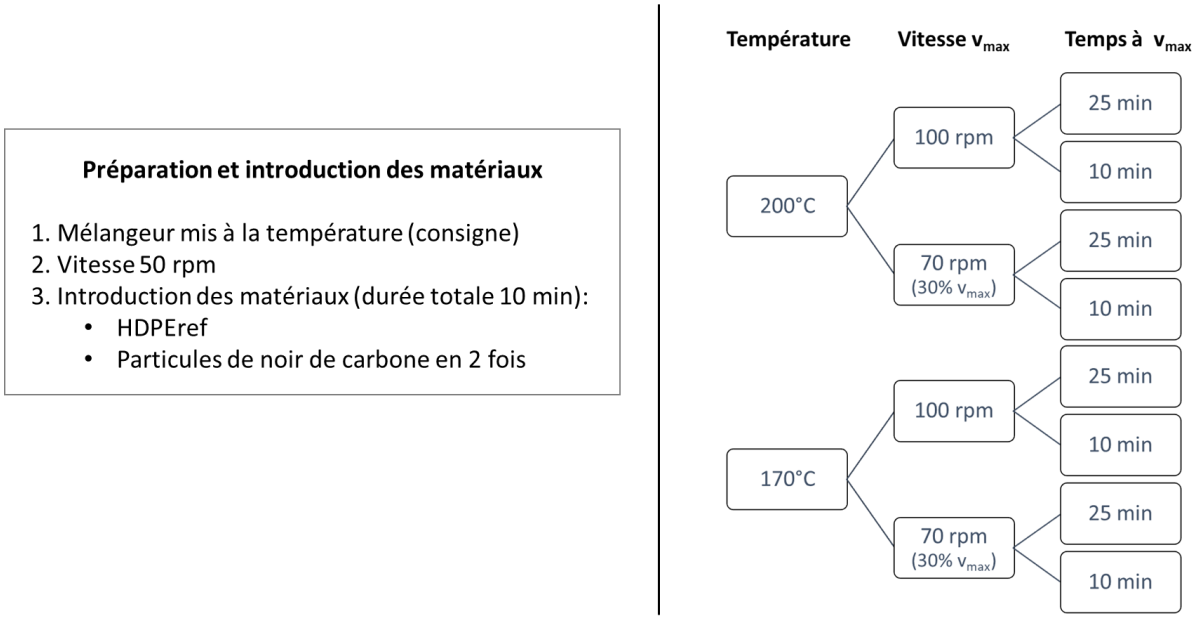


Figure A. 5 DOE 2^3 réalisé pour les mélanges au Brabender.

Les variables du DOE sont choisies de manière à tester des valeurs extrêmes. Deux températures ont été choisies pour le mélange : la température de 170°C, qui est la température minimale

permettant d'assurer d'avoir un mélange fondu, et la température de de 200°C, qui est une température de mise en forme standard pour le polyéthylène permettant d'avoir un mélange assez liquide. Le cisaillement de 100 rpm correspond à la vitesse maximale permise de l'appareil. Le temps de 25 minutes correspond à un temps largement supérieur au temps habituellement utilisé.

La **Figure A. 6** illustre le résultat du mélange le plus extrême (200°C pendant 25 minutes à haut cisaillement). Le composite obtenu est granuleux comme s'il avait surchauffé dans l'appareil. La température de 170°C semble plus adéquate. Elle présente également l'avantage d'avoir un polymère moins fondu et donc de plus grandes forces de cisaillement lors de la dispersion des particules.

Figure A. 6 Mélange composite réalisé à 200°C au Brabender pendant 25 minutes.

Simulation des conditions de mélange du procédé Brabender en DSC

L'effet de la température sur polymère HDPEref a été étudié par une simulation des conditions de mélange (température, temps) du Brabender en DSC. Le polymère a été introduit dans la DSC aux consignes de températures des deux expériences, soit respectivement de 170°C et 200°C. Un maintien isotherme de 35 minutes (10 minutes d'introduction des matériaux + 25 minutes de mélange) a été fait. Ces maintiens isothermes ont été suivis d'un refroidissement à 10°C/min à température ambiante puis d'une rampe en chauffage en M-DSC à 5°C/min. La cristallinité a été mesurée lors de cette rampe en chauffage. Le but de cette simulation en DSC est d'évaluer l'impact potentiel des maintiens isothermes sur la cristallinité initiale de l'échantillon ainsi que les températures de fusion.

La **Figure A. 7a** montre un exemple comparatif de deux échantillons testés :

- Une fusion réalisée à partir des granulés vierges du polymère HDPEref (ligne pleine), à partir d'une rampe en chauffage à à 5°C/min à partir de la température ambiante.

- Une fusion résiduelle, réalisée lors d'une la rampe en chauffage à 5°C/min qui suit le maintien isotherme de 170°C pendant 35 minutes (ligne hachurée) et un refroidissement contrôlé à 10°C/min.

Le flux total, le flux non réversible et le flux réversible sont représentés pour ces deux échantillons et des différences sont notables entre les courbes pleines et hachurées.

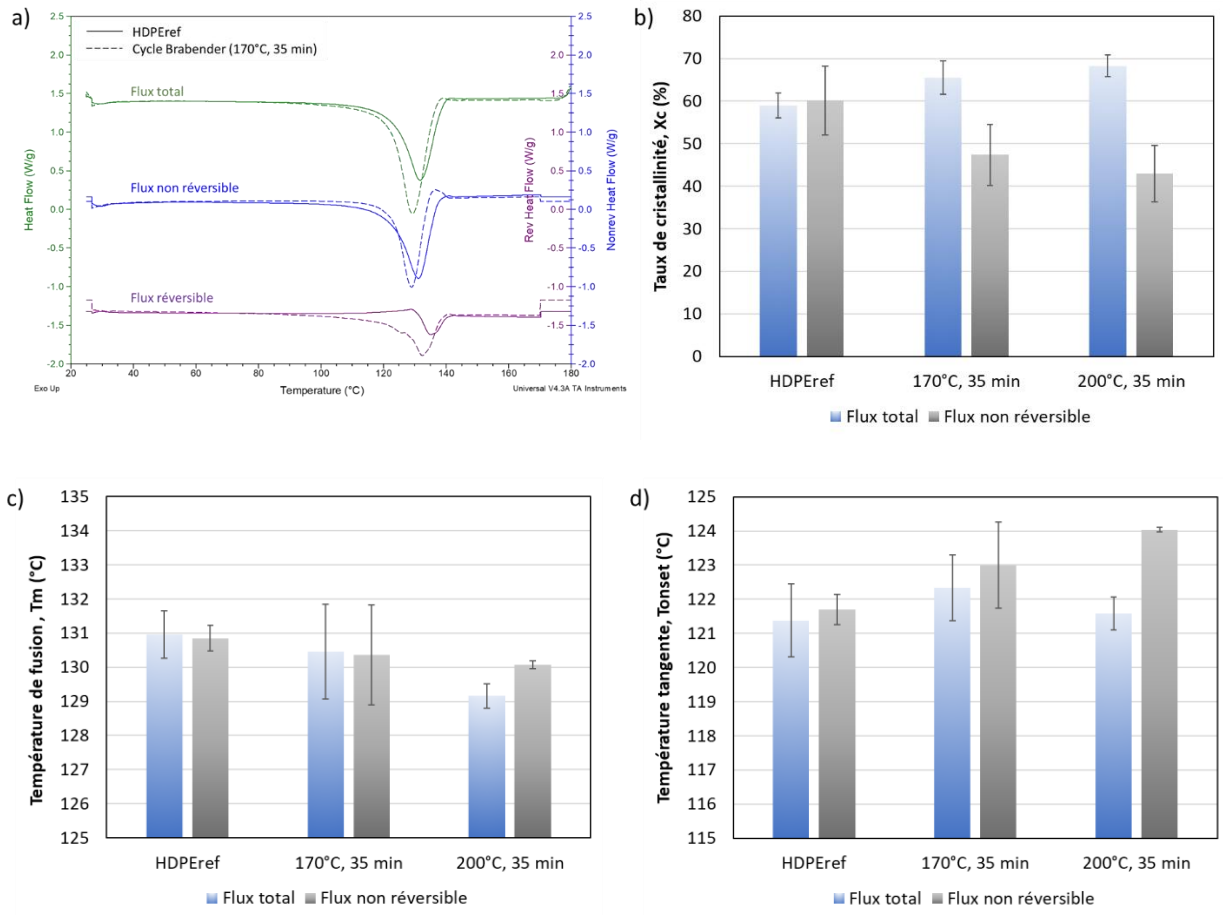


Figure A. 7 Résultat de la simulation du procédé du Brabender en DSC : a) exemple de courbes de flux de chaleur, b) cristallinité, c) température de fusion, d) température tangente (*Tonset*).

Les différentes cristallinités résultantes des tests et simulations réalisés en DSC ont été calculées :

- La cristallinité initiale a été calculée lors de la première rampe en chauffage, depuis la température ambiante, en utilisant les granulés vierge de HDPEref.
- Les cristallinités résiduelles ont été calculées lors de la rampe en chauffage qui a suivi les maintiens isothermes.

L'équation 4.3 a été utilisée pour le calcul de la cristallinité. Ces calculs ont été effectués pour l'endotherme de fusion généré pas les courbes du flux de chaleur total et non réversible.

La **Figure A. 7b** illustre les résultats du calcul des cristallinités. Au niveau du taux de cristallinité calculée à partir du flux de chaleur total, il n'y a pas de différence marquée entre les échantillons, les valeurs restant à l'intérieur des barres d'erreurs des mesures. Au niveau de la cristallinité calculée à partir du flux de chaleur non réversible, il y a une légère baisse de la cristallinité initiale suite aux maintiens isothermes, surtout pour l'échantillon maintenu à 200°C. La cristallinité calculée à partir de l'enthalpie de fusion du flux de chaleur non réversible est représentative de la cinétique thermique du polymère. Le fait que la cristallinité soit plus basse pour un maintien à 200°C montre que la température a probablement eu un effet au niveau de la structure de la phase cristalline du polymère. Cependant comme cette diminution reste faible.

Peu de différences sont observées au niveau de la température du pic de fusion (**Figure A. 7c**) et de température tangente de l'endotherme de fusion (**Figure A. 7d**), une légère hausse de température est notée suite aux maintiens isothermes à 170°C et 200°C, notamment pour les valeurs mesurées à partir du flux de chaleur non réversible.

Ces simulations réalisées en M-DSC montre que les maintiens isothermes ont un impact au niveau de la structure de la phase cristalline de la macromolécule, mais qui reste cependant faible. Toutefois, un point non négligeable à considérer est l'effet de masse. Lors d'une mesure DSC, l'ordre de grandeur de l'échantillon est le mg; il n'y a donc pas d'effet de masse de l'échantillon. Lors des dispersions au Brabender les mélanges sont de l'ordre de 20 g, l'effet de masse doit donc être considéré d'un point de vue thermique. Un petit impact au niveau des mesures DSC peut se traduire par un impact plus important au mélangeur interne. Ceci peut notamment expliquer l'état granuleux du composite obtenu lors de l'essai à 200°C (voir **Figure A. 6)**. La température de 170°C semble donc plus adéquate pour le compounding au Brabender.

Étude de l'interface de fracture des mélanges composites

Les composites obtenus suite aux mélanges au Brabender présentent tous une surface d'apparence homogène. En revanche, l'interface de fracture des échantillons montre bien qu'il y a présence d'agglomérats de particules de noir de carbone pour les mélanges réalisés avec le noir de pyrolyse rCB_NF, comme l'illustre la **Figure A. 8**.

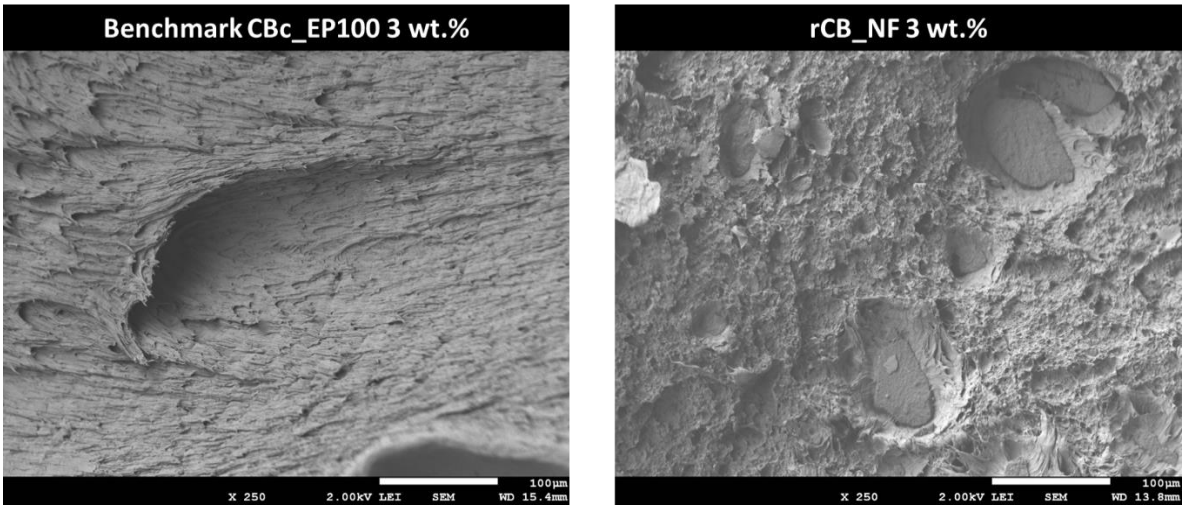


Figure A. 8 Interfaces de fracture au MEB des mélanges composites réalisés avec 3% massique de noir commercial EP100 (à gauche) et 3% massique de noir de pyrolyse rCB_NF (à droite).

Il faut noter ces agglomérats ont pu être perçus au MEB grâce à la différence de texture. Comme l'imagerie au MEB est basée sur les différences de numéro atomique, la matrice et le noir de carbone sont difficilement distincts autrement que par la texture, tous deux étant à base de carbone. Ces agglomérats sont présents pour tous les mélanges à base de noir de pyrolyse. Les mélanges à base de noir commercial CBc_EP100 sont homogènes. Des tests mécaniques ont été réalisés sur ces mélanges et les résultats ne sont pas concluants, le composite à base de noir de pyrolyse présentant une interface fragile avec beaucoup de porosités.

Ces premières expériences réalisées au mélangeur interne montrent que la réduction de taille des agglomérats est nécessaire pour permettre d'assurer sa processabilité. Les forces engendrées par le cisaillement des vis ne semblent pas suffisantes pour briser ces amas importants de particules. Ces agglomérats sont le résultat de la présence partielle de résidus carbonés en surface des particules, qui ont partiellement repolymérisés durant la décomposition pyrolytique.

ANNEXE E : CARACTÉRISATION EN RHÉOLOGIE

Les propriétés d'écoulement du polymère de référence HDPEref et des composites ont été étudiées en rhéologie en mode SAOS (*Small Amplitude Oscillatory Shear*). La **Figure A. 9** présente l'évolution de la viscosité complexe (symboles pleins) et du module élastique (symboles vides) avec la fréquence pour des composites réalisés à partir de 3% et 10% de noir de carbone et selon les deux procédés de mélange : mélangeur interne Brabender et extrusion TSE. Une comparaison est également faite avec le polymère HDPEref.

Les tests SAOS ont été réalisés dans le domaine de viscoélasticité linéaire (LVE). Également, la viscosité complexe peut être associée à la viscosité en cisaillement pour une fréquence angulaire (rad/s) équivalente au taux de cisaillement (s^{-1}) comme la règle de Cox-Merz s'applique pour le HDPEref et les composites. Ces vérifications sont détaillées à l'**Annexe C**.

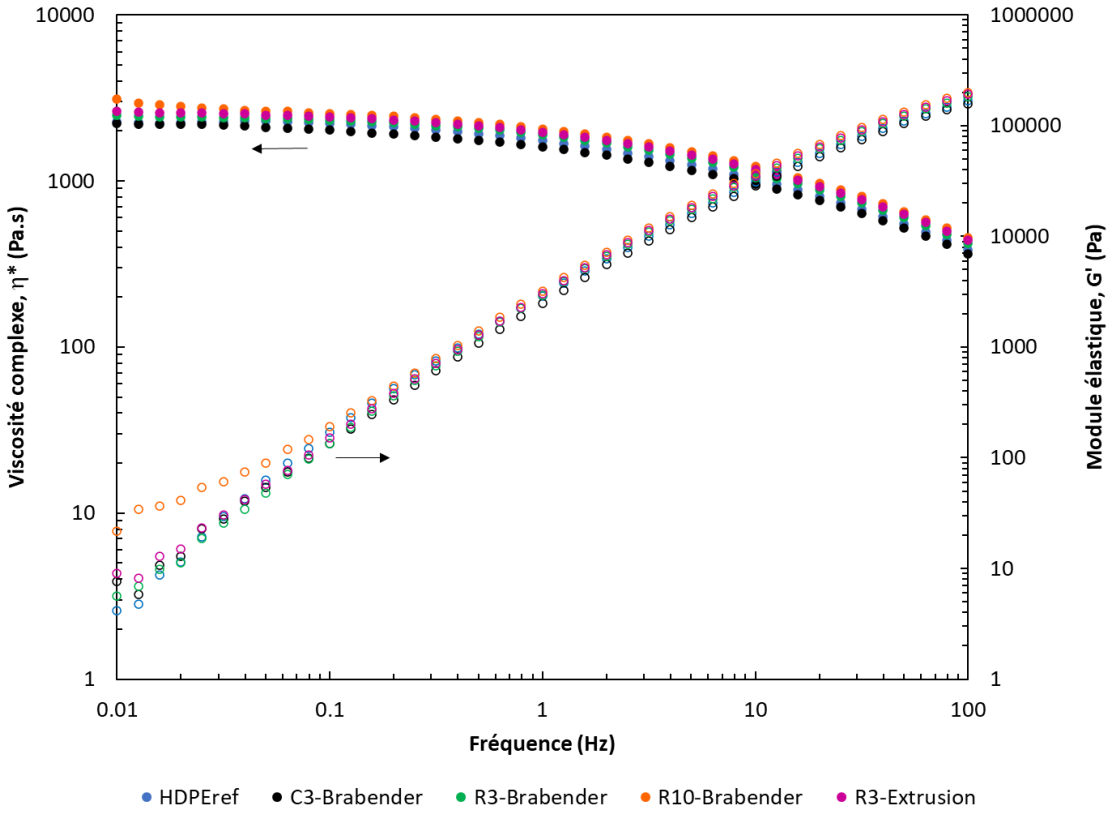


Figure A. 9 Évolution de la viscosité complexe et du module élastique du HDPEref et des composites lors de tests en mode SAOS.

Tout d'abord, les résultats des deux procédés de mélange (Brabender et extrusion) sont très similaires, la viscosité complexe de même que le module élastique sont quasi identiques. Il n'y a également pas de différences notables avec le polymère HDPEref. La fabrication en extrusion à faible pourcentage n'engendre pas de cisaillements plus importants amenant à une modification des propriétés du matériau et les paramètres de fabrication du HDPEref sont applicables aux composites.

Pour qu'il y ait un changement au niveau de la structure du matériau composite, il faut augmenter le pourcentage en particules de noir de carbone au-delà de 10 % massique comme le montre la courbe orange R10. Cette courbe présente un changement de comportement à basse fréquence (bas cisaillement) pour la viscosité complexe (symboles orange pleins) et le module élastique (symboles orange vides). Quand la concentration en particules augmente, la viscosité à bas cisaillement augmente et devient illimité à partir d'une certaine valeur de contrainte en cisaillement. Il y a alors développement d'une contrainte seuil pour l'écoulement, qui serait due aux interactions particules-particules du noir de carbone [98].

Cependant, la processabilité avec l'extrudeuse TSE est limitée en termes de charge en nanoparticules à 10-15 % massique. Ceci est lié à des contraintes par rapport au couple maximal du moteur assurant la rotation des vis. L'étude en rhéologie n'a donc pas été poursuivie au-delà de 10 %.

ANNEXE F : IMPACT THERMIQUE DES PROCÉDÉS DE MÉLANGE

Les procédés de fabrication ont été évalués en termes de leur impact thermique sur le matériau fabriqué. Les granulés d'origine de HDPEref de chez Dow sont formulés avec un agent de protection thermique. Ce stabilisant a pour but de protéger le polymère durant sa mise en œuvre comme l'injection ou extrusion. Cet agent thermique a cependant une efficacité limitée selon la quantité de processus thermique successifs que le polymère subit.

La **Figure A. 10** reporte les différents processus thermiques utilisés sur une échelle temporelle, certains processus sont additifs, et cela est pris en compte sur l'échelle.

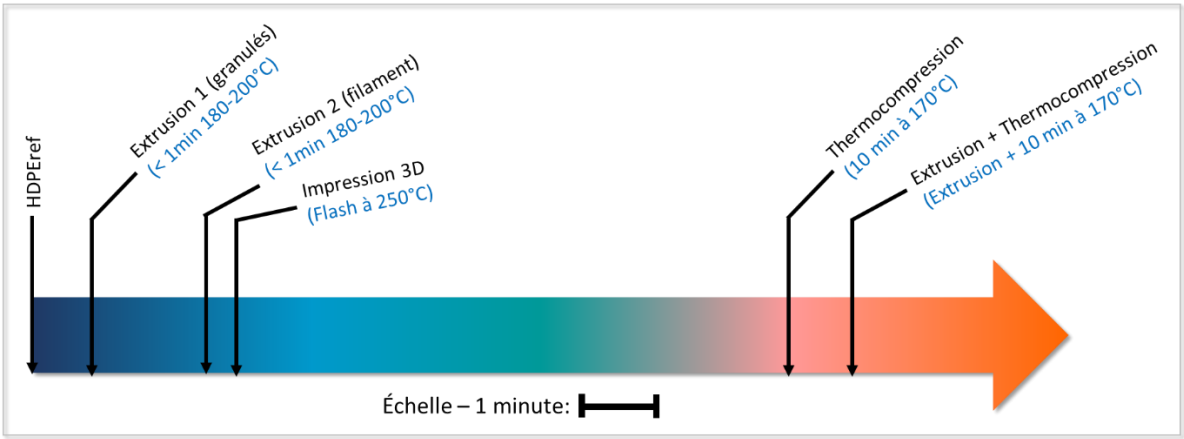
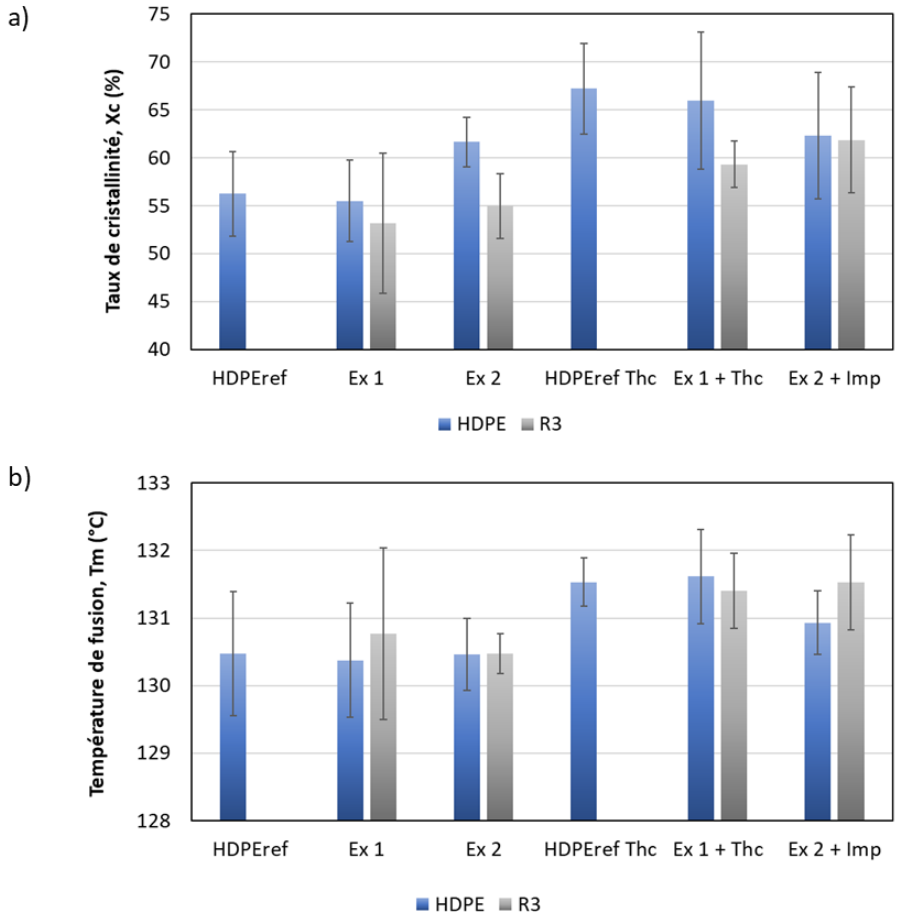


Figure A. 10 Échelle temporelle de l'impact thermique à haute température des procédés de fabrication : extrusion, thermocompression et impression 3D.

L'impact des différents processus thermique a été évalué en M-DSC au niveau de la cristallinité et de la température de fusion. Ces mesures ont été réalisées à partir de la courbe du flux non réversible associé à la cinétique thermique. Ces résultats sont présentés à la **Figure A. 11** pour le HDPE et pour le composite R3. Le composite R3 est réalisés lors de la première extrusion (Ex 1). Le HDPEref est le point de départ de cette échelle temporelle.

L'extrusion (Ex 1 et Ex 2) est le processus thermique qui semble avoir le moins d'impact, les valeurs du taux de cristallinité et de la température de fusion sont les mêmes que celles du HDPEref. Bien que le taux de cristallinité soit légèrement plus élevé après la seconde extrusion (Ex 2), cela reste dans l'incertitude de mesure. Le composite R3 extrudé présente également peu de changements.

La thermocompression (Thc) est le processus thermique qui semble avoir le plus d'impact. Le taux de cristallinité moyen est supérieur au HDPEref (moyenne autour de 67 % pour HDPEref Thc par rapport à 56 % pour HDPEref). La température de fusion est également plus grande (131.5°C pour HDPE Thc par rapport à 130.5°C pour HDPEref, bien que restant dans l'incertitude de la mesure. Durant la thermocompression, le polymère est soumis plus longtemps à haute température (10 minutes) comparativement à l'extrusion (moins de 1 minute). La thermocompression semble avoir moins d'impact thermique pour le composite R3.



Légende:
HDPEref: granulés HDPEref de Dow
Ex 1: Extrusion 1 (fabrication des granulés)
Ex 2: Extrusion 2 (filament fabriqué à partir des granulés de Ex 1)
HDPEref Thc: Thermocompression directe (éprouvettes)
Ex 1 + Thc: Granulés (provenant de Ex 1) thermocompressés (éprouvettes)
Ex 2 + Imp: Filament (provenant de Ex 2) imprimé aux dimensions des pièces

Figure A. 11 Mesure de l'impact thermique des procédés en M-DSC : a) température de fusion, b) taux de cristallinité. Tests réalisés sur HDPE et sur le composite R3.

L’impression 3D est un processus flash mais est celui dont la température atteinte est la plus élevée (250 °C). Son impact thermique reste quand même faible, le taux de cristallinité et la température de fusion étant similaires à HDPEref, en considérant l’incertitude de mesure. Ces mêmes observations sont faites pour le composite R3.

De cette étude de l’impact thermique des procédés, il ressort que le processus de thermocompression est celui qui affectera le plus le polymère et le composite. Toutefois, les valeurs mesurées du taux de cristallinité et de la température de fusion restent quand même aux limites des incertitudes de mesures lorsqu’on les compare à celle des granulés d’origine du polymère HDPEref. Il n’y aura pas d’autre stabilisant thermique ajouté aux matériaux pour les fabrications qui seront réalisées dans ce cadre de ce projet.

ANNEXE G : VÉRIFICATION DES MESURES EN FLEXION AVEC LA DMA Q800 AVEC UN STANDARD DE POLYCARBONATE

Les mesures en flexion 3 points ont été vérifiées avec un échantillon standard de polycarbonate. La **Figure A. 12** illustre des courbes contrainte-déformation mesurées pour ce matériau ainsi que le calcul du module d'Young par la pente de la région linéaire élastique.

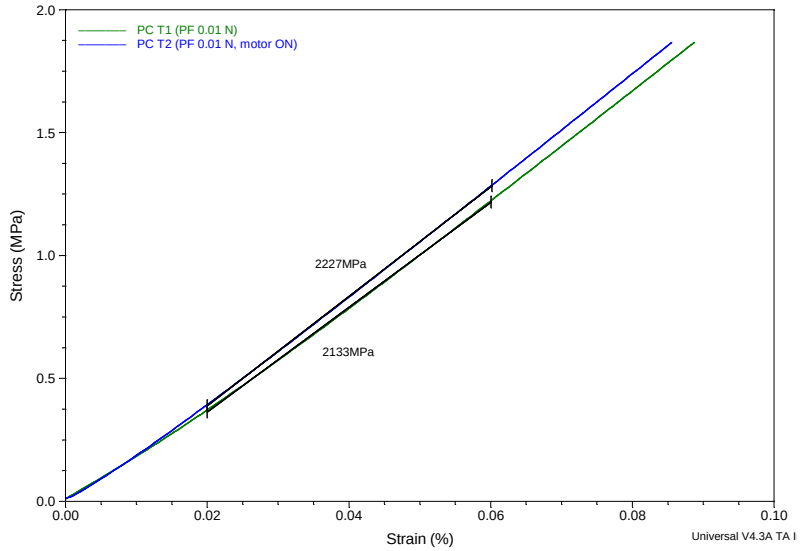


Figure A. 12 Vérification des mesures en flexion avec un standard de polycarbonate : courbe contrainte-déformation dans la région élastique.

Le module d'Young en flexion mesuré pour le polycarbonate est de 2.1 – 2.2 GPa. Les valeurs de la littérature sont de 1960 – 3100 MPa avec une moyenne 2310 MPa sur 49 grades de polycarbonate (référence : www.matweb.com).

Une vérification des mesures du module en flexion pour les barrettes de HDPE a été faite et comparée avec le calcul de la norme ASTM D790. La **Figure A. 13** montre la moyenne des résultats du module calculé (E calcul) et mesuré (E pente) avec la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation. Ces résultats sont moyennés sur 3 mesures (calculs).

La contrainte en flexion σ_f, selon la norme ASTM D790 est définie par :

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \tag{A.14}$$

Avec P la force appliquée, L la longueur sollicité (50 mm), b la largeur de l'éprouvette (10 mm) et d l'épaisseur de l'éprouvette (2 mm). La déformation en flexion ε_f est :

$$\varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2} \tag{A.15}$$

Avec D le déplacement. Le module d'Young en flexion E_B est :

$$E_B = \frac{L^3 m}{4bd^3} \tag{A.16}$$

Avec m la pente en N/mm.

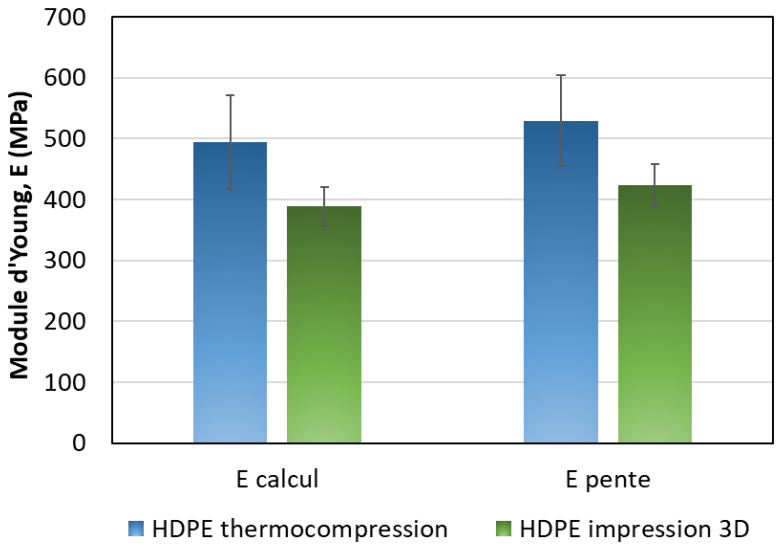


Figure A. 13 Vérification des mesures en flexion avec un standard de polycarbonate : courbe contrainte-déformation dans la région élastique.

La valeur calculée du module d'Young et la valeur mesurée directement par la pente de la courbe contrainte-déformation correspondent au niveau de leurs valeurs pour les éprouvettes HDPE thermocompression comme pour les éprouvettes HDPE impression 3D. Également les différences entre ces deux types d'éprouvettes ne sont pas significatives, étant comprises dans les barres d'erreur de mesures.