



HAL
open science

Composites à fibres de carbone : récupération des fibres par solvolysse hydrothermale. Impact sur la qualité des fibres et valorisation de la phase liquide

Chayma Chaabani

► To cite this version:

Chayma Chaabani. Composites à fibres de carbone : récupération des fibres par solvolysse hydrothermale. Impact sur la qualité des fibres et valorisation de la phase liquide. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2017. Français. NNT : 2017EMAC0011 . tel-01863987

HAL Id: tel-01863987

<https://theses.hal.science/tel-01863987v1>

Submitted on 29 Aug 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Chayma CHAABANI

le 9 novembre 2017

Composites à fibres de carbone : récupération des fibres par solvolysse hydrothermale. Impact sur la qualité des fibres et valorisation de la phase liquide

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi

Directeur(s) de Thèse :

Yannick SOUDAIS

Autres membres du jury :

Olivier BOUTIN, Professeur, Aix-Marseille Université (*Président*)

Cyril AYMONIER, Directeur de Recherche, Université de Bordeaux (*Rapporteur*)

Maria JOSÉ COCERO, Professeur, Universidad de Valladolid (*Rapporteur*)

Yannick SOUDAIS, Maître-Assistant HDR, IMT Mines Albi (*Directeur*)

Elsa WEISS-HORTALA, Maître-Assistant, IMT Mines Albi (*Examinatrice*)

Gérard BERNHART, Professeur, RT Saint Exupéry (*Examineur*)

Tadafumi ADSCHIRI, Professeur, Tohoku University (*Examineur*)



À LA MÉMOIRE DE MES GRANDS PARENTS,
À MA FAMILLE, AUX AMIS ET À TOUS CEUX
ET CELLES QUE MA RÉUSSITE LEUR TIENT À
CŒUR.



Remerciements

Aujourd'hui s'achève ma formation doctorale. Une page se tourne, la vie continue, mais les souvenirs restent ! 3 années délicieuses et fortes en émotions !

Je souhaite en premier lieu exprimer toute ma reconnaissance au Prof Ange Nzihou et à mes encadrants Dr. Elsa Weiss-Hortala et Dr. Yannick Soudais de m'avoir permis d'intégrer le laboratoire RAPSODEE et de m'avoir accordé leur confiance.

Elsa, merci pour tes encouragements incessants et ta bonne humeur ! Merci de m'avoir toujours accordé du temps quand je débarque dans ton bureau. Merci pour les corrections de dernières minutes. Tes conseils et ton avis m'ont été si précieux ! Ta clairvoyance et tes critiques pointilleuses m'ont beaucoup appris. On a beaucoup discuté, échangé et rigolé. Tu fais de ta passion, ton métier ! J'espère un jour faire comme toi comme je te l'ai toujours dit ! Je garde de très bons souvenirs d'Albi, du Japon et de Marseille ! Merci aussi pour les gâteaux que tu nous prépares. C'est vraiment un délice ! Je me suis réellement épanouie auprès de toi.

Yannick, merci pour tes idées, tes conseils et tes encouragements tout au long de ces quatre dernières années ! Merci aussi pour ta disponibilité ! Les réunions hebdomadaires m'ont été d'une aide précieuse. Ta rigueur scientifique et tes questions m'ont permis de toujours pousser plus mon raisonnement. J'espère avoir été à la hauteur.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude au Prof Adschiri, Prof Takami et Dr Seong pour leur accueil chaleureux à Sendai au Japon. Je vous remercie pour tous ce que j'ai appris scientifiquement et culturellement. Merci Prof Adschiri pour votre soutien, vos encouragements et pour le temps que vous m'avez accordé pour discuter de mes travaux et de me permettre d'apprendre de votre expertise. Merci Prof Takami de me faire déguster différentes spécialités japonaises et de m'avoir accordé du temps pour découvrir la magique ville de Tokyo. Je remercie également Dr Seong qui m'a beaucoup aidé à travailler avec des logiciels en Japonais.

Je tiens à remercier également Prof Olivier Boutin et Dr Jean Henry Ferasse de m'avoir accueilli dans le laboratoire M2P2 à Aix en Provence. Merci pour votre soutien ! Merci pour le temps d'échange et de discussions fructueuses.

Je souhaite remercier Prof Cyril Aymonier et Prof Maria José Cocero d'avoir accepté de relire cette thèse et d'en être rapporteurs. Je tiens à remercier Prof Olivier Boutin d'avoir accepté d'être président du jury. Je remercie également tous les autres membres de Jury : Prof Adschiri Tadafumi, Prof Gérard Bernhart, Prof Radu Barna, Mr André Kunegel, Dr Jean-Henry Ferasse, Prof Seiichi Takami, Mr Yann Buzare d'avoir accepté de lire mon manuscrit et d'assister à la présentation de ce travail en tant qu'examineurs et invités.

Merci Prof Pierre Cézac pour votre retour.

Je salue aussi tous les doctorants et postdoctorants que j'ai rencontrés pendant ces dernières années : Ludo, Andrea, Marwa, Rababe, Augustina, Razac, Fatou, Huynh, Jun, Lina, Rajesh, Son, Mohamed, Alexandra, Michaela, Margot, Haithem, Meriem, Bhanca, Roger, Anna, aux plus jeunes, mes deux stagiaires, Asma et Komming, à Cristina et Johanna et à mes amis japonais. Je les remercie tous pour les beaux moments d'échange et de partage. J'adresse également mes remerciements à tous les permanents de RAPSODEE : les techniciens et les ingénieurs Jean-Marie Sabathier, Céline Bouachon, Mickaël Ribeiro, Christine Rolland, Laurène Haurie pour leur aide si précieuse. Merci aux enseignants chercheurs pour les échanges quelque soit en recherche ou en enseignement. Merci Chrystel, Valérie et Anne-Marie pour votre aide.

Finalement, je souhaite remercier ma famille en commençant par mes grand-parents qui nous ont quitté bien trop tôt mais qui régneront à jamais dans mon coeur. Un grand Merci à mes parents et particulièrement à ma mère qui m'a appris à aimer la vie, assumer mes choix et faire de mon projet une passion. Merci à ma chère soeur Meriem pour son sa présence dans les moments les plus merveilleux mais aussi les plus durs, à Marwa Meddeb pour son soutien moral mais aussi technique dans la rédaction de la thèse sous Latex, à mes frères Hamouda et Youssef, et à Afif pour votre amour, votre soutien continu et votre confiance indéfectible. Sans ma famille, sans son amour, sans mes chefs, sans leurs aides, cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Je remercie donc du fond du coeur tous ceux qui ont cru en moi et m'ont conduit à ce jour mémorable.

Merci de faire partie de cette belle aventure...

Table des matières

Introduction générale	1
1 Etat de l'art du recyclage des composites par solvolys	5
1.1 Les composites : définition et propriétés	7
1.1.1 Renforts : différents types, nomenclature, propriétés, applications	8
1.1.2 Matrices : différents types, propriétés	15
1.1.3 Interface fibre/matrice	21
1.2 Traitement des composites pour valorisation	24
1.2.1 Procédé mécanique	25
1.2.2 Procédés thermochimiques par voie sèche	27
1.2.3 Procédés thermochimiques par voie humide	30
1.2.4 Conclusion sur les différents procédés de traitement de composites	32
1.2.5 Mise en forme des fibres de carbone récupérées	32
1.3 Traitement des composites à fibres de carbone par solvolys	35
1.3.1 Types de solvant	35
1.3.2 Comparaison entre les solvants (travail expérimental préliminaire)	38
1.3.3 Impact des conditions opératoires	39
1.4 Cinétique chimique	45
1.4.1 Loi cinétique	45
1.4.2 Etude cinétique de la conversion hydrothermale du PA6	47
1.5 Mécanismes réactionnels	47
1.5.1 Mécanisme de réaction de la synthèse du PA6	48
1.5.2 Mécanisme de réaction de la dépolymérisation du PA6 : voie inverse	49
2 Procédés, matériaux utilisés et méthodes de caractérisation	53
2.1 Schéma résumé des matériaux et méthodes utilisées	55
2.2 Procédé de solvolys	55
2.2.1 Principe du procédé de solvolys	55
2.2.2 Réacteurs : mini-autoclaves	56
2.2.3 Procédure expérimentale	56
2.2.4 Conditions opératoires	58
2.3 Caractérisation normée du composite à base de PA6	58
2.4 Caractérisations de la phase solide	60
2.4.1 Analyse élémentaire : CHNS	60
2.4.2 Analyse morphologique et chimique : MEBE et EDS	60
2.4.3 Analyse chimique : spectroscopie RAMAN	62
2.4.4 Analyse chimique : spectroscopie IRTF	63
2.4.5 Analyse physico-chimique : DRX	64
2.4.6 Propriétés mécaniques : essais de traction	65

2.5	Caractérisations de la phase liquide	67
2.5.1	Analyse chimique du carbone total : COT-mètre	67
2.5.2	Analyse chimique des minéraux : ICP-OES	69
2.5.3	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse : GC-MS	70
2.5.4	Chromatographie d'Exclusion Stérique : CES	71
2.6	Caractérisation de la phase gazeuse	72
3	Étude paramétrique du procédé de solvolysse	75
3.1	Matières premières	77
3.1.1	Caractérisation des fibres vierges	77
3.1.2	Caractérisation du composite	79
3.1.3	Teneur en carbone de la résine	82
3.2	Caractérisation du procédé batch	82
3.2.1	Influence de la pression sur l'état de l'eau	83
3.2.2	Variation de la masse de composite par rapport au volume d'eau	85
3.3	Impact de la température et du temps de réaction	87
3.4	Etablissement des bilans matière et carbone	92
3.4.1	Quantification de la résine résiduelle sur les fibres récupérées	92
3.4.2	Quantification du carbone dissous dans la phase aqueuse	94
3.5	Discussion générale sur l'étude paramétrique	97
4	Qualité des fibres récupérées en regard du procédé de solvolysse	101
4.1	Caractérisation des fibres vierges traitées (blancs)	103
4.1.1	Conservation/perte de masse	103
4.1.2	Analyse élémentaire CHNS	103
4.1.3	Analyse des propriétés mécaniques	104
4.2	Caractérisation des fibres récupérées	105
4.2.1	Morphologie	105
4.2.2	Analyse structurale par DRX	107
4.2.3	Analyse chimique par spectroscopie Raman	111
4.2.4	Analyse des propriétés mécaniques	123
4.3	Discussion générale sur la qualité des fibres récupérées	131
5	Valorisation de la résine	133
5.1	Cinétique apparente en eau sous- et supercritique	136
5.2	Mécanismes réactionnels en eau sous- et en supercritique	138
5.2.1	Réactions de dépolymérisation en présence d'eau	139
5.2.2	Réactions après la dépolymérisation	140
5.2.3	Réactions de dégradation	143
5.3	Limitation des réactions de repolymérisation	146
5.3.1	Catalyseur Oxyde de Cérium (CeO_2) : propriétés	146
5.3.2	Caractérisation de la résine sous forme de masses insolubles	148
5.3.3	Caractérisation de la résine sous forme de produits dissous dans la phase aqueuse	157
5.4	Discussion générale sur la valorisation de la résine	158
	Conclusion générale & perspectives	161
	Publications	165

Annexes	179
A Fiche technique des composites	179
B schéma du Procédé de fabrication des composites : voie fondue	181
C Fiche technique des fibres de carbone	183
D Evolution du nombre de mole de gaz détectés par μ-GC	185
E Image de la fusion/solidification de la résine à la surface d'une fibre de carbone par Microscope confocal	187
F Calcul théorique approximatif de l'épaisseur de la résine	189
G Chromatogramme obtenu par GC-MS en utilisant l'éthanol et l'acétone	191
H Algorithme du programme de simulation	193
I Synthèse de CeO_2	195
J Images MEBE des fibres vierges et des fibres récupérées avec et sans catalyseur	197
K Résistances à la traction des fibres vierges et des fibres récupérées avec et sans catalyseur	199

Liste de Figures

1	Production scientifique	2
1.1	Structure géométrique des composites [Gendre, 2011].	8
1.2	Types de renforts	8
1.3	Processus de fabrication du PAN et des fibres de carbone [Toray]	11
1.4	Image MEBE de fibres de carbone à partir de PAN	12
1.5	Domaines d'application des fibres de carbone (estimation Toray/Soficar) [Maurice, 2006].	15
1.6	Types de matrices	15
1.7	Structure de résines thermodurcissables (a) Polyesters insaturés, (b) Viny- lesters, (c) Phénolique (d) Époxyde et (e) Polyuréthane.	17
1.8	Structure de résines thermoplastiques (a) PEI, (b) PES, (c) PAI, (d) PA aliphatique, (e) PA aromatique, (f) PPS, (g) PEEK.	19
1.9	Méthodes d'ensimage par trempage [Giraud, 2011]	22
1.10	Rôle de l'interface : (a) propagation de la fissure (b) décohésion de l'interface [Gendre, 2011]	22
1.11	Interphase renfort/matrice dans un matériau composite [Bergeret and Krawc- zak, 2012]	24
1.12	Préparation des composites pour recyclage [Yang et al., 2012]	25
1.13	Étapes du procédé mécanique	26
1.14	Procédé de pyrolyse	27
1.15	Procédés à lits fluidisés	29
1.16	Procédé de vapo-thermolyse	30
1.17	Procédé de solvololyse	31
1.18	Résistances en traction obtenues pour plusieurs taux de fibres incorporées dans la matrice PA6 [Feng et al., 2013].	34
1.19	Taux d'élimination de résine en fonction de la température [Piñero-Hernanz et al., 2008].	36
1.20	Diagramme de phase de l'eau pure [Elliott et al., 2006]	36
1.21	Masse volumique en fonction de la température à diverses valeurs de la pression	37
1.22	Conductivité thermique en fonction de la température pour diverses valeurs de la pression	38
1.23	Effet de la température sur le taux de dégradation du PA6 (a) et le taux de caprolactame (b) [Chen et al., 2010].	41
1.24	Effet de la pression sur le taux de caprolactame à (a) 300°C, (b) 330°C, (c) 360°C, et (d) 400°C [Iwaya et al., 2006].	43
1.25	Ouverture du cycle du caprolactame par l'eau [Samyn, 2007].	48
1.26	Ouverture du cycle caprolactame par l'acide aminocaproïque [Samyn, 2007].	49
1.27	Mécanisme de dégradation hydrothermale de PA6 [Chen et al., 2010].	50

2.1	Protocole d'analyse	55
2.2	Principe du procédé	56
2.3	Profil de température en fonction du temps dans le réacteur	57
2.4	Emissions de la matière excitée	61
2.5	Les différents composants du détecteur EDS (Oxford Instruments)	61
2.6	Mécanisme de diffusion Raleigh et Raman	63
2.7	Principe de la technique DRX	64
2.8	Charge en fonction de la déformation de traction. Essais sur des fibres de carbone vierges	66
2.9	Constituants du carbone total.	68
2.10	Droite d'étalonnage du Cérium.	69
2.11	Principe d'une Torche [Frayret et al., 2012].	70
2.12	Droite d'étalonnage du Caprolactame	71
2.13	Droite d'étalonnage du Polystyrène	72
3.1	Images MEBE des fibres vierges	78
3.2	Spectre Raman des fibres de carbone (à $\lambda = 532 \text{ cm}^{-1}$).	78
3.3	Images MEBE du composite (a) coupe longitudinale, (b) coupe transversale	79
3.4	Analyses DRX sur les fibres vierges, le composite et le polymère.	80
3.5	Analyses DRX sur les fibres vierges.	81
3.6	Images MEBE des fibres de carbone récupérées après traitement par oxydation.	82
3.7	Présence de phase vapeur et liquide en fonction de la température et de la pression	83
3.8	Taux de décomposition de la résine en fonction de la pression à 350°C pour les temps de réaction 15, 30 et 120min.	84
3.9	Photo de composite restant après solvolysse à 150°C, 25 MPa et 60min.	85
3.10	Taux de décomposition en fonction du temps de réaction à 280°C, 25 MPa pour les temps de réaction : 5, 10, 15, 25, 30 et 45min.	86
3.11	Photographie du composite traité à 200°C, 25 MPa pendant 30min.	87
3.12	Taux de décomposition en fonction du temps de réaction à 280°C, 310°C et 350°C et 25 MPa pour des temps de réaction allant de 5 à 120min.	88
3.13	Images MEBE des fibres récupérées après traitement en eau par solvolysse à (a) 280°C, (b) 310°C et (c) 350°C, 25 MPa après 30min.	89
3.14	Taux de carbone total dans la phase liquide en fonction du temps de réaction à 280°C, 310°C et 350°C et 25 MPa pour des temps de réaction allant de 5 à 120min	89
3.15	Taux de décomposition en fonction du temps de réaction à 380°C, 400°C, 425°C, 450°C, 500°C, 550°C et 600°C et 25 MPa pour des temps de réaction de 1 à 15min.	90
3.16	Images MEBE des fibres récupérées après traitement en eau par solvolysse à (a) 400°C, (b) 425°C et (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C et (f) 600°C 25 MPa et au bout de 15min.	91
3.17	Image MEBE des fibres récupérées après traitement par pyrolyse [Ye et al., 2013].	91
3.18	Taux de résine éliminée en fonction du temps de réaction à 350°C.	93
3.19	Taux de résine éliminée en fonction du temps de réaction à 400°C par solvolysse	93
3.20	Taux de carbone éliminé vers la phase liquide en fonction du temps de réaction à 350°C par solvolysse (sous-critique).	95
3.21	Taux de carbone éliminé vers la phase liquide en fonction du temps de réaction à 400°C par solvolysse (supercritique).	96

4.1	Images MEBE des fibres récupérées après traitement en eau par solvolyse à (a) 350°C-15min, (b) 400°C-15min et (c) 350°C-30min, (d) 400°C-30min, (e) 350°C-45min et (f) 400°C-45min, (g) 350°C-60min, (h) 400°C-60min et (i) 350°C-90min, (j) 400°C-90min, (k) 350°C-120min et (l) 400°C-120min et 25 MPa.	106
4.2	Spectres DRX des fibres récupérées après traitement en eau par solvolyse à (a) 350°C, (b) 400°C et 25 MPa.	108
4.3	Spectres DRX des fibres récupérées après traitement en eau par solvolyse à (a) 350°C, (b) 400°C et 25 MPa.	110
4.4	Bande “vallée” : carbone amorphe [Hervy, 2016].	112
4.5	Structure de graphène et de graphite [Terrones and Terrones, 2003].	113
4.6	Structure turbostratique [Smith et al., 2004].	114
4.7	Structures zigzag / Armchair [Terrones et al., 2010].	114
4.8	Structure Oignon [Hervy, 2016].	115
4.9	Structure fullerène [Terrones et al., 2010].	115
4.10	Défauts de type vacances d’atomes [Terrones et al., 2010].	116
4.11	Autres structures de carbone désordonnées.	117
4.12	Spectres Raman des fibres récupérées après traitement en eau par solvolyse à (a) 350°C, (b) 400°C et 25 MPa.	118
4.13	Spectre Raman des fibres vierges solvolysée.	119
4.14	Spectres Raman déconvolués des fibres vierges (a) et des fibres récupérées à 350°C, 90min (b) et à 400°C, 60min (c).	123
4.15	Résistance à la traction des fibres récupérées à 350°C (a), 400°C (b) et 25 MPa.	124
4.16	Moyenne des résistances à la traction encadrées par leur intervalle de confiance à 95 % des fibres vierges et des fibres récupérées à 350°C et 400°C pour des temps de réaction allant de 15 à 120min.	126
4.17	Essai de traction sur monofilaments de fibres vierges présenté dans un diagramme de Weibull.	127
4.18	Essai de traction sur monofilaments de fibres récupérées à 350°C présenté dans un diagramme de Weibull.	128
4.19	Essai de traction sur monofilaments de fibres récupérées à 400°C présenté dans un diagramme de Weibull.	129
5.1	Taux de décomposition en eau sous-critique (T = 280, 310 et 350°C) et en eau supercritique (T = 400, 425, 450 et 500°C) à 25 MPa et 15min, sans catalyseur.	135
5.2	$\ln(m_0/m) = f(t)$ et $\ln(k) = f(1000/T)$ dans les conditions sous- et supercritiques de l’eau à 25 MPa.	137
5.3	Taux de décomposition en fonction du taux de carbone dissous dans le liquide à (a) 280°C, 310°C et 350°C et à (b) 400°C, 425°C, 450°C et 500°C et 25 MPa.	139
5.4	Dépolymérisation du PA6 en caprolactame.	140
5.5	Profil d’évolution de caprolactame, du trans-2-héxène et de 1-Méthylcaprolactame en fonction du temps de réaction à 280, 310 et 350°C et 25 MPa.	141
5.6	Schéma de dépolymérisation de PA6.	142
5.7	Schéma réactionnel de dépolymérisation de la résine dans l’eau.	142
5.8	Taux de décomposition et taux de carbone en fonction du temps de réaction à 500°C et 25 MPa pour les temps de réaction 5 et 30min.	143

5.9	Distribution de carbone dans le liquide et dans le gaz à 500°C pour les temps de réaction 5 et 30min.	144
5.10	Le nombre de moles de chaque gaz en fonction de la température à 500°C, 550°C et 600°C et à 25 MPa au bout de 15min de temps de réaction.	145
5.11	Spectre DRX des nanoparticules CeO_2 synthétisées [Dejhosseini et al., 2013].	146
5.12	Structure cristalline cubique de CeO_2 [Auffan, 2008].	147
5.13	Taux de décomposition en fonction du temps de réaction (5, 10, 15, 30, 60 et 120min) à 280°C et 25MPa avec 0 et 3 % de catalyseur.	147
5.14	Évolution de la température en fonction du temps dans les fours à Albi et à Sendai	148
5.15	Taux de masses insolubles à 280°C et 25 MPa pour des temps de réaction allant de 5 à 120min avec 0 et 3 % de catalyseur.	149
5.16	Analyses CES des masses polymériques insolubles dissous à 280°C, 25 MPa pour les temps de réaction 10 et 30 min avec 0 et 3 % catalyseur.	150
5.17	Schéma de rupture d'une ou plusieurs liaisons entre monomères [Takami et al., 2012].	151
5.18	Structure du programme.	152
5.19	Distribution du poids moléculaire en fonction de la chaine polymérique pour les expériences à t=0min sans cat et avec cat.	153
5.20	Expérience VS simulation sans catalyseur.	154
5.21	Expérience VS simulation avec catalyseur.	155
5.22	spectres infra-rouge des molécules insolubles récupérées à 280°C, 25 MPa en utilisant 0 et 3 % de catalyseur pour les temps de réaction 10 et 30 min.	157
5.23	Taux de conversion de résine éliminée en caprolactame des expériences utilisant 0 et 3 % de catalyseur.	158

Liste de Tableaux

1.1	Avantages et inconvénients des matériaux composites.	7
1.2	Compositions des principaux types de fibres de verre de renforcement [Tony, 2011].	10
1.3	Caractéristiques des fibres de carbone.	13
1.4	Avantages et inconvénients des fibres de carbone.	13
1.5	Propriétés en traction des fibres de carbone commercialisées [Dupupet, 2008].	14
1.6	Propriétés des matrices TP et TD [Maurice, 2006].	21
1.7	Gamme de températures pour le traitement de polymères thermoplastiques (TP) et thermodurcissables (TD) [Goodship, 2012].	28
1.8	Caractéristiques du point critique de l'eau et de quelques solvants.	31
1.9	Avantages et inconvénients des procédés de recyclage des matériaux composites.	33
1.10	Propriétés mécaniques de traction des échantillons composites PA6,6/FV et PA6,6/FR500 mesurées expérimentalement [Boulanghien, 2014].	34
1.11	Conditions opératoires de quelques études menées avec de l'eau (Température, pression, temps de réaction).	39
2.1	Conditions opératoires.	58
2.2	Paramètres d'analyse de DRX.	65
2.3	Paramètres d'analyse de GC-MS.	71
2.4	Paramètre d'analyse de la GC.	73
3.1	Caractéristiques du composite neuf et des fibres vierges.	77
3.2	LMH des fibres vierges, du composite et du polymère.	80
3.3	Détermination de la teneur massique en fibre/résine.	81
3.4	Conditions opératoires : Pression/volume d'eau/ Ratio (composite/eau (g/mL)).	84
3.5	Conditions opératoires des deux séries d'expériences (Masse de composite = 0,1 g)	88
3.6	Perte de masse de résine par attaque acide appliquée sur les fibres récupérées de solvolysé.	95
4.1	Perte de masse due au traitement par solvolysé.	103
4.2	Analyse élémentaire de CHNS sur les fibres vierges (FV) et les fibres vierges récupérées (FVR).	104
4.3	Résistance à la traction des fibres vierges traitées par solvolysé.	104
4.4	Masse des minéraux dans les échantillons traités à T=350°C et 25 MPa et à T = 400°C et P = 25 MPa.	105
4.5	$LMH_{(002)}$ et $d_{(002)}$ des fibres vierges et des fibres récupérées à 350°C, 400°C et 25 MPa.	111
4.6	Attribution de Bandes Raman.	121

4.7	Ratios ($I_{Vallée}/I_{total}$), (I_G/I_{total}) et (I_D/I_{total}) des fibres vierges et des fibres récupérées à 350°C, 90min et 400°C, 60min	122
4.8	Paramètres de Weibull obtenus par les essais de traction sur les fibres traitées à 350°C et pression 25 MPa.	130
4.9	Paramètres de Weibull obtenus par les essais de traction sur les fibres traitées à 400°C et pression 25 MPa.	130
5.1	Conditions opératoires.	134
5.2	Pouvoir Calorifique Inférieur calculé pour les gaz obtenus après 15 min de réaction à différentes températures.	146
5.3	Constantes de vitesse des échantillons avec et sans catalyseur.	156

Liste des Acronymes

Matériaux

CPRF	Composites Plastiques Renforcés de Fibres de carbone
FV	Fibres Vierges
FR	Fibres Récupérées
PA6	PolyAmide6
PA6,6	PolyAmide6,6
PAI	PolyAmideImide
PAN	PolyAcridoNitrile
PEEK	PolyEtherEtherKétone
PEI	PolyEtherImide
PES	PolyEtherSulfone
PPS	PolySulfure de Phénylène
TD	Matrice Thermodurcissable
TP	Matrice Thermoplastique

Méthodes

BSE	Electrons Rétrodiffusés
CES	Chromatographie d'Exclusion Stérique
CHNS	Carbone, Hydrogène, Azote, Souffre
COT	Carbone Organique Total
EDS	Analyse Dispersive en Energie
MEBE	Microscope Electronique à Balayage Environnemental
GC-MS	Chromatographie en Phase Gazeuse Couplée au Spectromètre de Masse
GSE	Electrons Secondaires en mode Environnemental
ICP	Spectroscopie à Plasma à Couplage Inductif
IRTF	Infra-Rouge à Transformée de Fourier
Micro-GC	Chromatographie en Phase Gazeuse

Statistiques

α	Seuil de confiance
m	Module de Weibull
n	Taille de série

μ	Espérance d'une série
Pr	Probabilité de rupture
	Coefficient directeur
σ_0	Facteur d'échelle
t	Quantile de la loi de Student

Généralités

T	Température (°C)
T_c	Température critique (°C)
P	Pression (MPa)
P_c	Pression critique (MPa)
t	Temps de réaction (min)
ρ	Masse volumique (g/cm ³)
k	Constante de vitesse de réaction (s ⁻¹)
λ	Conductivité thermique (w/m.K)
α	Ordre partiel
β	Ordre partiel
R	Constante des gaz parfait kJ/K/mol
E_a	Energie d'activation kJ/mol
V	Volume (ml)
n	Nombre de mole (mole)
m	Masse (g)
W	Fraction massique
E₀	Energie (J)
h	Constante de Planck (J.s)
c	Vitesse de la lumière dans le vide (km.s ⁻¹)
λ_0	Longueur d'onde de la radiation incidente (cm ⁻¹)
ν_0	Fréquence de la radiation incidente (cm)
ε	Allongement à la rupture ou déformation (%)
L	Longueur de l'éprouvette (mm)
σ	Contrainte (MPa)
F	Force (MPa)
S	Epaisseur (mm)
K	Constante de raideur module Young (N/m)
E	Module de Young (MPa)

Introduction générale

Le coût du carburant ayant augmenté suite au choc pétrolier de 1973, les compagnies aériennes n'ont eu d'autre choix que de limiter le poids de leurs avions afin de limiter la consommation de carburant. Les aviateurs ont donc dû remplacer une partie des pièces métalliques (métaux et alliages) de résistance mécanique et de rigidité élevées par des matériaux de mêmes qualités mécaniques et thermiques mais de masse plus faible. C'est dans ce contexte que les matériaux composites se sont développés. En effet, les matériaux composites sont constitués d'au moins deux matériaux de propriétés différentes mais complémentaires (renforts et matrice) dont les rapports masse/rigidité/résistance sont comparables aux alliages qu'ils remplacent. Dans cette dynamique, différents matériaux composites se sont développés touchant aussi d'autres secteurs d'activités. En effet, les matériaux composites peuvent être classifiés selon la forme des renforts utilisés ou bien la nature des constituants de la matrice. L'industrie aéronautique a principalement permis le développement de composites à matrice organique (polymères organiques) contenant des renforts fibres de carbone à fibres longues. Cependant d'autres secteurs d'activité comme le sport, le nautisme ou le bâtiment ont vu se développer des matériaux composites, alliant légèreté et résistance, renforcés par des fibres de verres de coût de production et de qualité mécanique inférieurs. De ce fait, le marché des composites a été dominé par des renforts de type fibres de verre. Grâce à sa relative facilité de fabrication ainsi que son coût de production modéré, la fibre de verre est devenue le renfort fibreux par excellence des matériaux composites. Cependant, les fibres de carbone connaissent une belle croissance. En effet, les matériaux composites à fibres de carbone se distinguent par leurs excellentes propriétés (résistance mécanique, thermique, conductivité électrique, résistance à la fatigue. . .) nécessaires dans des domaines techniques très précis (aéronautique, automobile, textile...). Les qualités de légèreté, rigidité et résistance des fibres de carbone rendent les matériaux composites à fibres de carbone indispensables et les démarquent des autres matériaux. Grâce à leurs performances, les fibres de carbone sont utilisées dans différents secteurs à savoir l'aéronautique, l'automobile, le textile, secteur médical, etc. En effet, plusieurs secteurs se sont développés par l'introduction des composites à fibres de carbone en particulier de par leur légèreté, comme par exemple les prothèses d'handisport, les capots de voiture (par exemple 10 kg gagnés sur la Porsche 911), les produits électroniques (Apple) ou encore les instruments de musique (guitare). De ce fait, le marché mondial des composites à fibres de carbone devrait atteindre 36 milliards en 2020 alors qu'il était de 14,6 milliards de dollars en 2012 [Witten and Jahn, 2013]. Cette utilisation croissante des fibres de carbone a entraîné une augmentation du nombre de fabricants (Toray, TOHO Tenax, Mitsubishi Rayon, Hexcel, Cyttec...) dont le leader est la société Toray. Cette consommation élevée de fibres de carbone s'accompagne d'une augmentation concomitante de la quantité de résidus à traiter. Ces résidus peuvent être de deux types : soit des rebuts de fabrication, soit des matériaux composites en fin de vie. Leur élimination se fait soit par mise en décharge, soit par incinération. Ces deux méthodes sont

en désaccord avec la voie de développement durable imposée par les directives européennes (1999/31/CE) et (2000/76/CE). La mise en décharge ou l'enfouissement a un effet négatif sur les eaux de surface, les eaux souterraines, le sol et sur la santé humaine pendant toute la durée de vie de la décharge. De plus, l'incinération pollue l'atmosphère par émanation de composés organiques volatils. Cela mène à opter pour le recyclage, option favorisée dans la "waste hierarchy" (Directive 2008/98/EC). Aussi, de nouveaux procédés sont explorés afin de réduire l'impact environnemental et économique résultant de ces déchets. Le but majeur du recyclage des matériaux composites renforcés à fibres de carbone consiste à récupérer les fibres en préservant au mieux leurs propriétés mécaniques et thermiques. Les principales techniques de recyclage actuellement identifiées peuvent être classées en deux catégories : le recyclage mécanique et le recyclage thermochimique, ce dernier se déclinant soit en voie sèche (Pyrolyse ou vapohermolysse) soit en voie humide (Solvolysse). Au début des années 1990, la recherche a commencé à s'intensifier dans la thématique du recyclage de ces composites. Comme le montre la figure 1, la publication d'articles scientifiques traitant du recyclage des matériaux composites à fibres de carbone a augmenté significativement de 1991 à 2016.

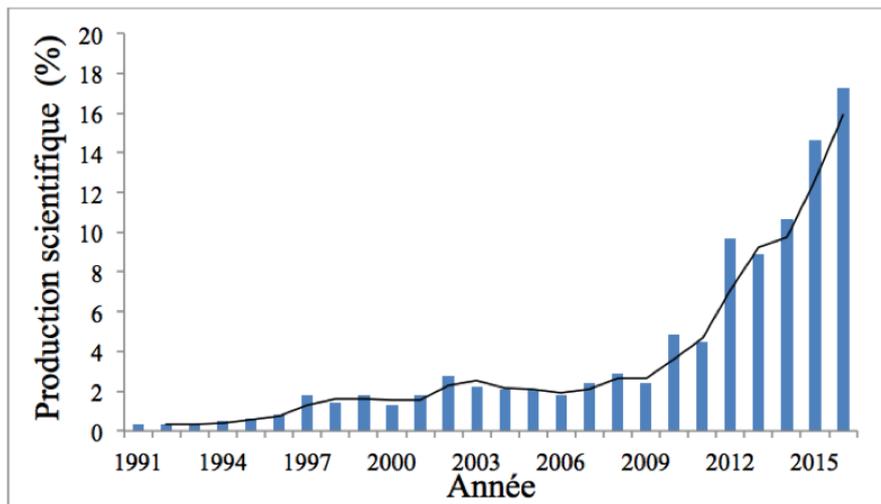


FIGURE 1 – Production scientifique

Ces articles, sans distinction, se sont attachés à étudier l'efficacité de chaque procédé en regard de la qualité des fibres récupérées et en particulier les propriétés mécaniques. Les conclusions tirées peuvent être résumées comme suit. Le recyclage mécanique n'est pas adapté au traitement des fibres de carbone. En effet, le broyage réduit en petites fractions le mélange composite, il est alors impossible de séparer la fibre de la résine et les propriétés mécaniques essentielles des fibres longues sont alors perdues [S.J., 2006]. La réutilisation potentielle de ces produits ne pourrait alors convenir qu'à un type de composite par inclusion des renforts. Le procédé de pyrolyse, quant à lui, conduit à des fibres avec des dépôts de char à la surface des fibres [Meyer et al., 2009] et est sensible aux conditions opératoires (perte de propriétés mécanique de l'ordre de 30 % à 600°C pour les fibres de carbone [Kenji et al., 1995] et de 50 à 60 % pour les fibres de verre à partir de 400°C [Cunliffe et al., 2003]). Le procédé de vapohermolysse s'avère plus efficace que la pyrolyse en ce sens que le char formé à la surface des fibres pendant la pyrolyse est ensuite consommé sous l'action de la vapeur d'eau. Ce procédé est aujourd'hui très étudié et en voie d'industrialisation du fait des bonnes propriétés mécaniques des fibres récupérées. Cependant, le ratio vapeur d'eau/composite doit être ajusté en fonction

de la résine car il dépend intimement de la nature chimique de la résine utilisée et son contrôle précis permet d'éviter les dégradations à la surface des fibres [Nunes, 2015]. Un troisième procédé est lui aussi à l'étude, à un stade industriel moins avancé que la vapothermolyse, il s'agit de la solvololyse. La bibliographie montre que ce procédé est efficace, plus particulièrement dans les conditions supercritiques, car il permet de récupérer des fibres de carbone dépourvues de résine et de conserver leurs propriétés mécaniques. Bien que la solvololyse dans les conditions supercritiques se démarque des autres procédés par son efficacité, la compréhension de l'impact des conditions opératoires sur les phénomènes qui se produisent lors de la séparation résine/fibres nécessitent d'être approfondis. Les premiers travaux ont été principalement appliqués à des composites renforcés à fibres de carbone contenant une matrice polymérique de type polymère thermodurcissable (non fusible par un procédé thermique voie sèche). L'essor récent des composites formés de polymères thermoplastiques nécessite d'étudier ce type de composites avec le procédé de solvololyse. Il est évident que la structure chimique de la résine et la couche d'ensimage présente sur la surface des fibres influencent beaucoup le procédé de séparation et les mécanismes impliqués doivent être élucidés. Dans ce contexte, l'enjeu de cette thèse est multiple. En premier lieu, l'aboutissement d'un tel procédé à l'échelle industrielle nécessite de bien identifier les verrous technologiques. En effet un réacteur batch peut être limité par la quantité de matière traitée, le temps nécessaire à la réaction, l'utilisation importante d'eau etc. . . à partir d'un procédé batch, vient ensuite l'étude des paramètres opératoires permettant de rechercher les meilleures conditions de température, pression, temps de réaction afin de d'éliminer entièrement la résine. Cependant l'élimination de la résine est un critère nécessaire mais n'est pas suffisant à la viabilité du procédé. La discrimination est positionnée sur la qualité des fibres et en particulier les qualités mécaniques. En effet, la valeur marchande de la fibre est liée à ces propriétés. Dans un procédé de solvololyse, un solvant est utilisé, permettant ainsi d'envisager une dissolution de la résine sous forme de molécules organiques plus légères. Ainsi la valorisation de la résine sous forme de molécules plateformes ou de monomère apporte une option économique intéressante au procédé, et qu'il est important d'évaluer.

Le présent rapport est divisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre contient une étude bibliographique orientée notamment sur les aspects suivants : des généralités sur les composites, les techniques de recyclage possibles et plus spécifiquement le traitement par solvololyse en utilisant les fluides sous-critiques et supercritiques. Dans un certain nombre de cas, le choix des conditions opératoires et leurs impacts sur l'efficacité du procédé ont été examinés ;
- Le deuxième chapitre est consacré aux matériaux et aux méthodes utilisées. Les entrants et les sortants du procédé sont décrits. Les techniques de caractérisation sont aussi détaillées ;
- Le troisième chapitre porte sur l'étude du procédé batch et l'influence des paramètres opératoires choisis : température, pression, temps de réaction sur la séparation fibre/résine ;
- Le quatrième chapitre évalue la qualité des fibres de carbone récupérées du procédé de solvololyse appliqué au composite et compare les propriétés mécaniques et la structure carbonée aux fibres vierges et aux fibres vierges solvolysées ;
- Le cinquième chapitre porte sur une étude cinétique qui amène à comprendre les mécanismes réactionnels régissant la réaction de décomposition de la résine et sur l'efficacité de l'oxyde de Cérium comme nanocatalyseur pour limiter les réactions de repolymérisation.



Chapitre 1

Etat de l'art du recyclage des composites par solvolyse

Sommaire

1.1 Les composites : définition et propriétés	7
1.1.1 Renforts : différents types, nomenclature, propriétés, applications	8
1.1.2 Matrices : différents types, propriétés	15
1.1.3 Interface fibre/matrice	21
1.2 Traitement des composites pour valorisation	24
1.2.1 Procédé mécanique	25
1.2.2 Procédés thermochimiques par voie sèche	27
1.2.3 Procédés thermochimiques par voie humide	30
1.2.4 Conclusion sur les différents procédés de traitement de composites	32
1.2.5 Mise en forme des fibres de carbone récupérées	32
1.3 Traitement des composites à fibres de carbone par solvolyse .	35
1.3.1 Types de solvant	35
1.3.2 Comparaison entre les solvants (travail expérimental préliminaire)	38
1.3.3 Impact des conditions opératoires	39
1.4 Cinétique chimique	45
1.4.1 Loi cinétique	45
1.4.2 Etude cinétique de la conversion hydrothermale du PA6	47
1.5 Mécanismes réactionnels	47
1.5.1 Mécanisme de réaction de la synthèse du PA6	48
1.5.2 Mécanisme de réaction de la dépolymérisation du PA6 : voie inverse	49

Introduction du premier chapitre

La fin du 20^{ème} siècle et maintenant le 21^{ème} siècle constituent une transition importante dans la maîtrise de l'énergie et la protection de l'environnement des pays industrialisés. En effet, les crises pétrolières ont permis de prendre conscience de la raréfaction des ressources et orientent de plus en plus les industries vers la recherche de vecteurs énergétiques alternatifs ou le recyclage des matériaux d'origine fossile. La qualité des sols, des eaux et de l'air ont été aussi grandement affectés par le stockage ou l'enfouissement des déchets de toute sorte ou bien par les procédés utilisés pour leur traitement. Un enjeu actuel majeur est donc de concevoir de nouvelles technologies basées sur la réutilisation de ces déchets devenant ainsi des ressources à plus ou moins long terme. A court et à moyen terme, il est possible de répondre aux besoins économiques, sociétaux et environnementaux en développant des filières de recyclage pour des matériaux d'origine fossile. Pour faire face aux nouvelles directives européennes régissant les déchets, le recyclage des matériaux composites est devenu nécessaire. Les matériaux composites sont concernés par les directives suivantes :

- Directive 1999/31/CE, relative aux gestions de déchets y compris la réglementation des Centres d'Enfouissement Technique (CET) ;
- Directive 2002/53/CE, relative aux Déchets d'Équipements Électroniques et Électriques (DEEE) ;
- Directive 2000/53/CE, relative aux véhicules Hors d'Usage (VHU) faisant l'objet d'un décret (n°2003-727) paru le 1er aout 2003 ;
- Directive 2008/98/EC, relative aux bonnes stratégies de traitement de résidus (pyramide d'hierarchie du traitement des résidus).

Le recyclage est imposé pour limiter la production en amont et les conséquences environnementales (stockage, émission de polluants) en aval. Afin de mieux comprendre la problématique principale du recyclage des matériaux composites, ce chapitre propose une revue bibliographique définissant tout d'abord les composites (propriétés, géométrie, distribution des renforts, nature chimique des matrices...) et les procédés de recyclage pouvant être envisagés. Puis, il s'attache plus particulièrement au procédé de solvolysse haute pression et haute température (pour l'eau : température > 200°C et pression élevée assurant l'état liquide de l'eau) appliqué à des composites contenant une matrice polymérique renforcée par des fibres de carbone. Cette dernière partie va permettre de dégager les verrous scientifiques majeurs qui vont ensuite constituer les objectifs de la thèse.

1.1 Les composites : définition et propriétés

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles et de nature différente dont les propriétés se complètent et bénéficient d'une synergie qui augmente la performance du matériau. Un matériau composite est constitué d'une armature généralement sous forme de fibres minérale, organique ou végétale qui assure la tenue mécanique (résistance à la traction) et d'un liant, appelée matrice généralement sous forme d'une matière plastique (polymère). Cette matrice lie les fibres du renfort, transmet les efforts (résistance à la flexion et à la compression) et assure la protection chimique (cohésion de la structure) du composite. Les matériaux composites sont largement développés, à la fois d'un point de vue naturel (corps humain, monde animal et végétal) et d'un point de vue industriel. En effet, les matériaux composites permettent d'améliorer le rapport résistance mécanique/poids du matériau. Le tableau 1.1 présente quelques avantages et inconvénients principaux de l'utilisation de matériaux composites dans les industries.

TABLE 1.1 – Avantages et inconvénients des matériaux composites.

Avantages	Inconvénients
Légèreté Grande possibilité de maniement Insensibilité à l'humidité, la chaleur et la corrosion Bonne tenue aux agressions chimiques et naturelles (UV) Bonne tenue en fatigue Résistance et rigidité élevées Amortissement d'énergie	Sensibilités aux impacts Difficulté de réparation

La conception de la structure d'un composite dépend de la demande industrielle, en regard de l'application visée. La fabrication du composite inclue :

- la nature, la forme et le taux volumique du renfort ;
- la nature de la résine et des charges et additifs ;
- l'interface renfort-matrice ;
- la géométrie de la pièce à réaliser ;
- le procédé de mise en forme.

Au sein du composite, les fibres peuvent être de longueurs différentes et présenter des orientations ordonnées ou désordonnées (Figure 1.1). La nature de la fibre et son orientation ont un impact sur les performances du matériau composite obtenu. La plupart des matériaux composites de grande diffusion sont anisotropes, tandis que les matériaux de haute technicité contiennent généralement des fibres continues alignées (voire tissées).

Les deux principaux éléments du composite que sont la matrice et le renfort doivent être suffisamment liés pour la transmission des propriétés mécaniques, électriques, thermiques etc... La première propriété importante est donc l'interface, celle-ci assure l'adhésion et la compatibilité du système renfort-matrice.

La résine utilisée est généralement un polymère et comme tout polymère celui-ci comporte des charges et des additifs. Les charges sont présentes sous forme de particules et permettent d'apporter des propriétés particulières ou complémentaires. Les additifs spécifiques jouent le rôle d'accélérateurs de polymérisation ou de catalyseurs. Les matériaux composites sont de différents types et peuvent être classés selon la nature des renforts.

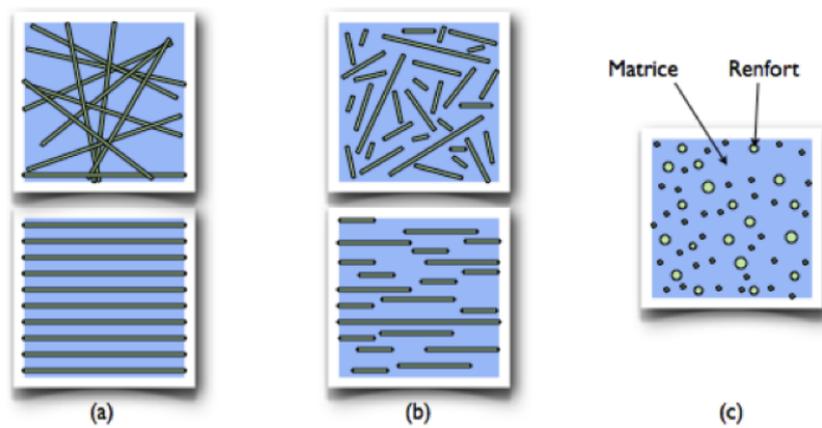


FIGURE 1.1 – Structure géométrique des composites [Gendre, 2011].

1.1.1 Renforts : différents types, nomenclature, propriétés, applications

Les renforts contribuent à la rigidité et à la résistance du matériau composite. Il existe différents types de renforts, organiques ou minéraux, comme montré à la figure 1.2. Les renforts les plus utilisés dans les composites industriels sont les fibres de verre et les fibres de carbone. Ces fibres produites industriellement entrent maintenant en concurrence avec des fibres issues de matériaux naturels (fibre de lin, de chanvre. . .) qui bénéficient d'une meilleure acceptation sociétale. Cependant, les performances aujourd'hui atteintes par les fibres naturelles ne sont pas suffisantes pour concurrencer les composites renforcés par des fibres de verre ou de carbone. De ce fait, cette partie ne s'intéresse qu'aux fibres de verre et aux fibres de carbone. Les fibres de verre entrent dans la composition d'une majorité de composites à matrice polymère (+ de 80 %). Le tonnage annuel de production de fibres de verre est de l'ordre de 2,8 millions de tonnes. En effet, les fibres de verre font valoir un coût de production bien plus bas que les fibres de carbone et les propriétés mécaniques restent suffisantes pour des applications à large diffusion. Avec le développement des matériaux de haute technicité, en particulier pour l'allègement des structures tout en conservant une très grande résistance mécanique, la production de fibres de carbone s'est rapidement développée. La demande mondiale des fibres de carbone a augmenté d'une manière considérable de 18 000 tonnes en 2001 jusqu'à 40 000 tonnes en 2010 [Brisson, 2006] et est estimée en 2020 à 140 000 tonnes [Tony, 2011]. Cependant, ces fibres restent réservées aux composites nécessitant une grande résistance mécanique du fait de leur coût de production élevé (de l'ordre de 20€/kg).

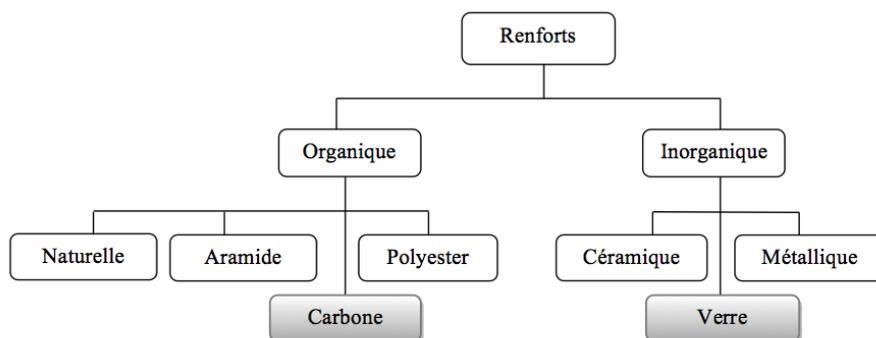


FIGURE 1.2 – Types de renforts

Comme évoqué précédemment, les renforts agissent principalement sur les propriétés mécaniques des composites ainsi produits. Les propriétés mécaniques principalement mesurées pour caractériser les fibres vierges sont la résistance à la traction, le module d'élasticité et le taux d'allongement à la rupture.

La résistance à la traction ou limite d'élasticité se définit comme la limite à la rupture des fibres. Elle sert à caractériser un domaine dans lequel la fibre présente un comportement élastique où il n'y a aucun risque de rupture. Au-delà de ce domaine, toute déformation est irréversible. La connaissance de la valeur de la limite d'élasticité est une information très importante pour déterminer la résistance d'un matériau et assurer l'absence de risque de déformation permanente ou de rupture.

Le module d'élasticité ou module de Young est une propriété intrinsèque des fibres qui lie la contrainte de traction et l'allongement à la rupture. Elle engendre un allongement de la longueur initiale du matériau. Celui-ci peut se déformer d'une façon permanente ou se rompre avant que l'allongement atteigne 100 % de la longueur initiale. La rigidité d'un matériau dépend de la valeur du module de Young.

L'allongement à la rupture est une propriété intéressante dans certaines applications telle que la fabrication des composants flexibles et déformables. Il se définit comme étant la capacité de la fibre à s'allonger sous charge avant sa rupture. Cette caractéristique est nettement plus faible pour les fibres de haut module d'élasticité et de haute résistance comme les fibres de carbone. Les fibres de verre de type R par exemple, ont un module d'élasticité de 86 GPa, elles ont des valeurs d'allongement à la rupture de l'ordre de 5,2 % [Berthereau and Dallies, 2008]. Par contre, les fibres de carbone par exemple, T 700 S, de haute résistance (230 GPa) ont des valeurs d'allongement à la rupture de l'ordre de 2,1 % [Brisson, 2006]. Par ailleurs, l'allongement à la rupture des fibres diminue quand celles-ci sont introduites dans un composite, tel est le cas des fibres de verre de type R qui diminue d'environ 5,2 à 4 % [Berthereau and Dallies, 2008]. Cette variation a une importance capitale dans le choix des agents de renforts.

Fibres de verre

Les fibres de verre de renforcement, appelées aussi fibres de verre textile, sont des filaments obtenus à partir de sable (silice) et d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore, fluor, oxyde de sodium, oxyde de potassium, oxyde de zirconium, oxyde de fer, oxyde de titane) [Berthereau and Dallies, 2008].

Le procédé de fabrication des fibres de verre se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, le mélange de matières premières est chauffé jusqu'à environ 1500°C afin d'obtenir un mélange homogène. Ensuite, le verre en fusion est acheminé vers les filières dans des canaux thermo-régulés afin d'éliminer les bulles de gaz résiduelles. Au passage des filières, le verre est étiré à grande vitesse pour se transformer en filaments continus. Cette étape d'étirage est cruciale pour contrôler le diamètre des filaments (de 5 à 24 μm). Les filaments sont ensuite assemblés pour former le fil de base (50 à 4000 filaments) et bobinés [Berthereau and Dallies, 2008]. Les filaments issus de la filière (avant assemblage et bobinage) sont ensimés. L'ensimage est essentiel pour protéger les fibres lors de la manipulation (assemblage, bobinage, tissage...) et pour assurer l'adhésion avec la matrice. La nature chimique ou l'épaisseur du dépôt d'ensimage est spécifique à chaque type de fibre. Les fils de base ainsi obtenus sont alors mis en forme selon leur utilisation dans la fabrication des composites (enroulement de fil simple, tissage...). De nombreuses variétés de fibres de verre textile existent mais les plus utilisées dans la fabrication des composites sont les fibres de verre E, S et R (tableau 1.2). Les fibres de type E représentent plus de 95 % du marché mondial des

fibres de verres de renforcement. Elles sont plutôt utilisées dans des composites de grande diffusion. Elles contiennent plusieurs impuretés dont principalement le bore qui lui confère, en fonction de la concentration, de bonnes propriétés électriques. Les fibres de verre R et S sont des verres de spécialités quasi exclusivement composés d'alumino silicate. Ils bénéficient d'une meilleure tenue mécanique et entrent dans la production de composites de haute performance.

TABLE 1.2 – Compositions des principaux types de fibres de verre de renforcement [Tony, 2011].

Principaux constituants		Composition massique (%)		
		Verre E (1)	Verre R (2)	Verre S (3)
Silice	SiO_2	53 à 56	58 à 60	64 à 65
Alumine	Al_2O_3	12 à 16	23,5 à 25,5	24 à 25
Chaux	CaO	21 à 24	14 à 17	
Magnésie	MgO	21 à 24	14 à 17	10 à 11
Oxyde de bore	B_2O_3	5 à 9
Fluor	F	0 à 1
Oxyde de sodium	Na_2O	$\simeq 1$		0 à 1
Oxyde de potassium	K_2O	$\simeq 1$
Oxyde de zirconium	ZrO_2
Oxyde de fer	Fe_2O_3	$\simeq 1$
Oxyde de titane	Ti_2O_2	$\simeq 1$

(1) D'après les analyses de produits commerciaux de différentes origines
(2) D'après la norme NF 17-751 d'avril 1992
(3) D'après des documentations techniques d'Owens Corning

Propriétés thermomécaniques et physico-chimiques. Les fibres de verre présentent de bonnes propriétés, notamment une résistance à la traction comparable à celle des aciers les plus résistants. Cependant, la fibre de verre ne peut être utilisée seule de par sa forte sensibilité à l'abrasion. Les composites renforcés à fibres de verre sont particulièrement intéressants de par leur bon rapport performance mécanique/ coût de production. En effet, le coût de production varie en fonction de la technicité de la fibre mais aussi des matières premières. Les verres de type E peuvent accepter des matières premières naturelles (à faible coût) car les impuretés sont tolérées, mais près de la moitié du coût des verres E est due au bore. A l'inverse, les verres S et R ne peuvent accepter que des matières premières synthétiques de haute pureté. La présence d'impuretés fragilise le verre et diminue ses propriétés mécaniques. Les fibres de verre sont résistantes au développement de moisissures et aux attaques chimiques. En particulier, les fibres de type R et S sont résistantes aux milieux acides et à l'humidité, bien que les fibres E soient encore plus résistantes à l'eau. Les fibres de verre sont résistantes au feu, elles conservent 25 % de leurs résistances initiales à 540°C. Un avantage important des fibres de verre dans la production des composites est leur excellente adhérence avec toutes les résines polymériques. En résumé, les fibres de verre bénéficient d'un coût de production faible (par rapport aux autres renforts) et démontrent de bonnes qualités mécaniques (module d'élasticité et taux d'allongement à la rupture).

Domaines d'application. Les fibres de verres sont utilisées dans différents secteurs : le renforcement, l'isolation et l'optique. Cependant, elles restent largement utilisées dans le renforcement. Selon leur contenu en oxyde de bore, les fibres de verre E sont utilisées

dans des applications électroniques ou aéronautiques (avec un taux de B_2O_3 entre 5 et 10 % en masse) et également dans des applications de renforts classiques des résines thermoplastiques et thermodurcissables (avec un taux de B_2O_3 inférieur à 5 % en masse). Quant aux fibres R et S, grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques, leur meilleure tenue en température et leur bonne résistance chimique dans les milieux acides, elles ont été utilisées initialement dans l'aérospatiale, l'armement et se développent aussi dans d'autres applications industrielles comme la production de bouteilles de gaz comprimés, de porteurs pour câbles optiques, le blindage pour véhicules militaires, etc. Par ailleurs, les structures des bâtiments et des infrastructures sont de grands demandeurs de fibres de verre. En isolation, le verre est utilisé sous la forme de fibres courtes dans les matelas. Grâce à leur transparence et leur excellente capacité de transmission de la lumière, les fibres de verres sont employées dans le domaine de télécommunication où la fibre optique constitue une technologie d'avenir.

Fibres de carbone

Les fibres de carbone ont fait leur apparition en 1880 grâce à T. Edison qui les utilisa comme filament dans les lampes. A partir de 1960, des recherches se sont orientées vers la conception de fibres de carbone de haut module et de haute résistance. Les fibres de carbone peuvent être produites à partir de l'un des trois précurseurs suivants : la rayonne, le Polyacrylonitrile (PAN) et le brai de pétrole. Cependant, les fibres de carbone utilisées pour les renforts sont produites à partir de brai de mésophase ou de PAN. La production de fibres de carbone à partir de brai de mésophase nécessite tout d'abord de traiter thermiquement le brai isotope afin d'orienter les molécules polyaromatiques. Ensuite, le filage et l'étirage de cette mésophase sont réalisés pour l'obtention des fibres. Les difficultés rencontrées lors du filage et de l'étirage sont liées à la viscosité croissante de cette phase qui survient avec l'augmentation de la masse moléculaire de la mésophase (augmentation du taux de structures polyaromatiques orientées). Les fibres ainsi formées présentent deux types de textures dont la structure "oignon" (alignements concentriques) est souhaitée en raison de sa meilleure résistance à la propagation des fissures. Les fibres sont ensuite oxydées puis carbonisées et graphitisées. L'oxydation permet de rendre la fibre infusible avant de procéder à la carbonisation à 1500°C . Selon la qualité de la fibre de carbone recherchée, l'étape de graphitisation (jusqu'à 2000°C) est réalisée pour augmenter le module à la traction. La fabrication des fibres de carbone à partir de PAN passe par quatre étapes (voir figure 1.3).

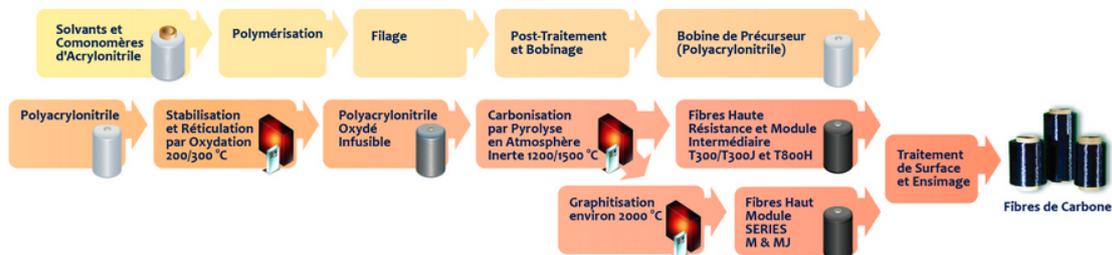


FIGURE 1.3 – Processus de fabrication du PAN et des fibres de carbone [Toray]

Tout d'abord, les fibres de PAN sont oxydées à des températures allant de 200 à 400°C pour un temps qui varie entre 30min et 3h. Cette étape a pour objectif de rendre les fibres de PAN infusibles en formant des cycles polyaromatiques. Ensuite, les fibres de PAN oxydées

sont carbonisées sous atmosphère neutre d'azote à des températures allant de 1000 à 1500°C. La carbonisation permet d'enrichir le matériau en carbone (95 % de carbone) et de modifier sa microstructure. La fibre est alors composée d'unités polyaromatiques de base mesurant environ 1 nm ce qui confère une structure organisée limitée. Finalement, la fibre carbonisée est ensuite graphitisée (portée à une température entre 1800 et 2000°C) afin d'augmenter son taux de carbone (99 % de carbone graphite). Cette étape conduit à une croissance et une orientation des cristaux nanoscopiques dans l'axe longitudinal de la fibre. On obtient donc des filaments de 5 à 7 µm de section, très longs et ayant une très grande résistance à la traction (voir figure 1.4). La fibre de carbone ainsi obtenue (après carbonisation ou graphitisation) possède une mauvaise adhérence avec les polymères. En effet, les unités de base sont plus ou moins fortement liées chimiquement entre elles, ce qui réduit les propriétés d'adhérence de la surface. Les fibres subissent alors un traitement de surface qui est choisi en fonction de l'adhérence fibre/matrice requise. Le traitement peut être de nature physique (création de rugosités de surface pour améliorer l'adhérence) ou de nature chimique (fonctionnalisation de la surface, modification de l'énergie interfaciale). Enfin la manipulation des fibres de carbone nécessite, comme les fibres de verre, la mise en forme d'un fil de base. Ce fil est obtenu après ensimage de la fibre de carbone et par association de plusieurs fibres. Ces fils de base sont ensuite bobinés ou tissés. Industriellement, les fibres de carbone obtenues par le précurseur PAN sont technologiquement plus faciles à produire car les filaments de PAN donnent directement les fibres de carbone. Ce procédé continu est aussi très stable ce qui permet d'obtenir une qualité de fibre stable au cours de la production. De ce fait, les fibres sont principalement produites par ce procédé. Les fibres issues du précurseur brai de mésophase sont réservées exclusivement à la production de fibres de hauts modules d'élasticité mais ayant une résistance à la traction limitée. 95 % des fibres de carbone fabriquées sont destinées à la fabrication des polymères renforcés [Witten and Jahn, 2013].

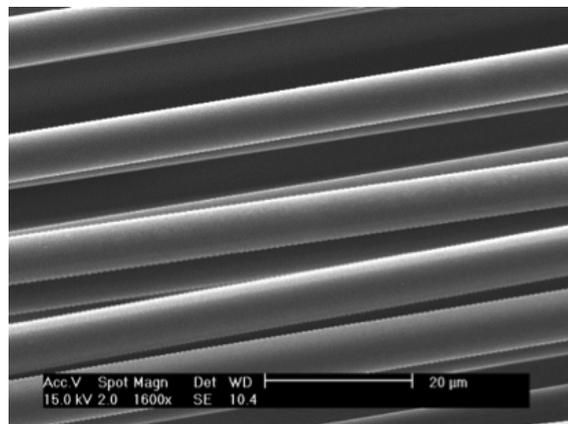


FIGURE 1.4 – Image MEBE de fibres de carbone à partir de PAN

Propriétés thermomécaniques et physico-chimiques. Comparativement aux fibres de verre, les fibres de carbone ont une nanostructure ordonnée ce qui offre un bien meilleur module d'élasticité et une meilleure résistance à la traction par rapport à la structure amorphe de la fibre de verre (tableau 1.3). Par contre, le taux d'allongement à la rupture des fibres de carbone est significativement plus faible que celui des fibres de verre. Les fibres de carbone présentent plusieurs atouts et quelques inconvénients qui sont résumés dans le tableau 1.4.

TABLE 1.3 – Caractéristiques des fibres de carbone.

Caractéristiques	Diamètre	Densité	Résistance à la traction	Module de Young
Valeurs	5-7 (μ m)	1,8 (g/cm^3)	2410-5790 (MPa)	230-825 (GPa)

TABLE 1.4 – Avantages et inconvénients des fibres de carbone.

Avantages	Inconvénients
Légèreté Haute performance Grande résistance à la fatigue Stabilité thermique Transparence aux rayons X Résistance et rigidité élevées Faible dilatation thermique	Coût de fabrication élevé Tenue faible au choc et à l'abrasion bobinage difficile (raideur élevée)

Les fibres de carbone présentent l'inconvénient d'être sensibles en atmosphère oxydante. Ceci est important à prendre en considération lors de l'élaboration ou du recyclage d'un composite. Les fibres de carbone commercialisées peuvent être classées selon leurs propriétés en traction. Le tableau 1.5 présente la répartition des différents types de fibres de carbone selon leurs fournisseurs correspondants. On distingue :

- Les fibres d'usage général ou d'application thermique (UG) : $E < 200$ GPa ;
- Les fibres haute résistance (HR) : $200 \text{ GPa} < E < 250$ GPa ;
- Les fibres à module intermédiaires (IM) : $250 \text{ GPa} < E < 350$ GPa ;
- Les fibres haut module (HM) : $350 \text{ GPa} < E < 550$ GPa ;
- Les fibres de très haut module (THM) : $E > 550$ GPa.

TABLE 1.5 – Propriétés en traction des fibres de carbone commercialisées [Dupupet, 2008].

Fabricant	Nom commercial		Classe	E (GPa)	σ (MPa)	ε (%)	Précurseurs
Toray (Asie) Soficar (Europe) CFA (USA)	Toray ca	T300	HR	230	3530	1,5	PAN
		T300 J	HR	230	4210	1,8	PAN
		T400 H	HR	250	4410	1,8	PAN
		T700 S	HR	230	4900	2,1	PAN
		T800 H	IM	294	5490	1,9	PAN
		T800 S	IM	294	6370	2,2	PAN
		T1000 G	HM	377	4410	1,2	PAN
		M 40	HM	475	4120	0,8	PAN
		M 40 J	HM	540	4020	0,8	PAN
		M 46 J	HM	588	3920	0,7	PAN
		T400 H	HR	250	4410	1,8	PAN
Kureha Chemical (Asie)	Kureca	T101 F	UG	33	800	2,4	Brai iso
		T201 F	UG	33	700	2,1	Brai iso
Cytec (USA)	Thornel	P-55 S	HM	380	1900	0,5	Brai méso
		P-75 S	HM	520	2100	0,4	Brai méso
		P-100 S	THM	760	2410	0,3	Brai méso
		P-120 S	THM	825	2410	0,3	Brai méso

(1) D'après les fiches techniques des producteurs

- Brai iso : Brai isotrope
- Brai méso : Brai mésophase

Dans les noms commerciaux, les lettres T et M chez Toray et Kureha correspondent respectivement à la résistance à la traction (Tensile strength en anglais) et Module de Young (Young's Module en anglais) comme la lettre P chez Cytec.

Domaines d'application. La figure 1.5 montre la répartition des applications des fibres de carbone dans le domaine du sport, l'aéronautique et l'industrie. Dans les années 1984-1993, les fibres de carbone étaient très utilisées dans les équipements sportifs notamment en canoë, les bateaux, les raquettes de tennis, les planches à voiles, etc. Dans les années 2000, et particulièrement dans certaines régions à risques sismiques, les besoins de renforcements de bâtiments ont favorisé le développement de l'utilisation des fibres de carbone. De ce fait, les tôles métalliques ont été remplacées par les fibres de carbone. Au Japon, les armatures en acier dans les ouvrages d'art et les bâtiments neufs ont été remplacées par des composites à fibres de carbone. Depuis 2004, le niveau de croissance dans le sport est très modéré contrairement à l'aéronautique et l'industrie. De nos jours, l'aéronautique apparaît l'application phare des composites à fibres de carbone. Les composites thermodurcissables représentent 50 % de la structure du Boeing 787. Le secteur militaire est demandeur de nombreux produits tels que les hélicoptères, les roquettes avec des matériaux composites très résistants. Par ailleurs, l'utilisation des fibres de carbone est en forte croissance (plusieurs dizaines de milliers de véhicules à base de fibres de carbone sont produites par an).

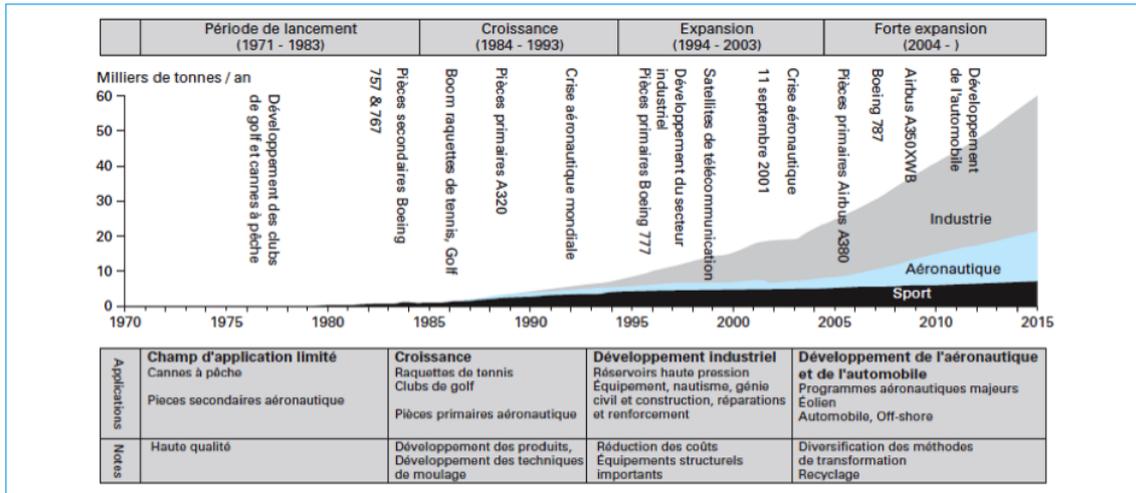


FIGURE 1.5 – Domaines d'application des fibres de carbone (estimation Toray/Soficar) [Maurice, 2006].

1.1.2 Matrices : différents types, propriétés

Comme expliqué précédemment, la matrice est une phase continue permettant de former un monolithe englobant les renforts. Les matrices peuvent être soit organiques, soit minérales. La figure 1.6 présente différents types de matrice. Les composites à matrice inorganique sont en cours d'élaboration et restent actuellement à l'état de prototypes. Les composites à matrices céramiques constitués de fibres céramiques sont utilisés dans des applications haute température comme le spatial et le nucléaire. Les composites à matrice métallique dont les fibres peuvent être de nature métalliques ou céramiques sont utilisés spécialement dans l'aérospatial.

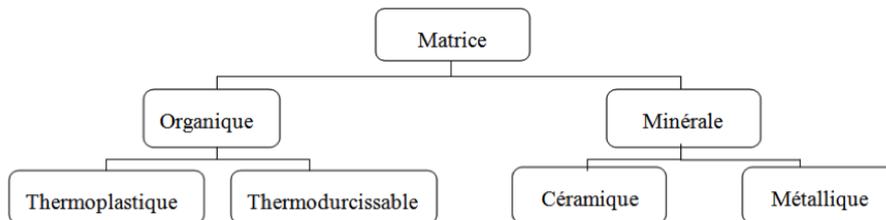
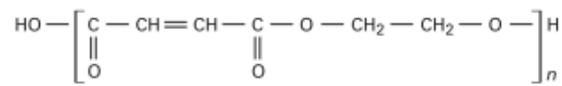


FIGURE 1.6 – Types de matrices

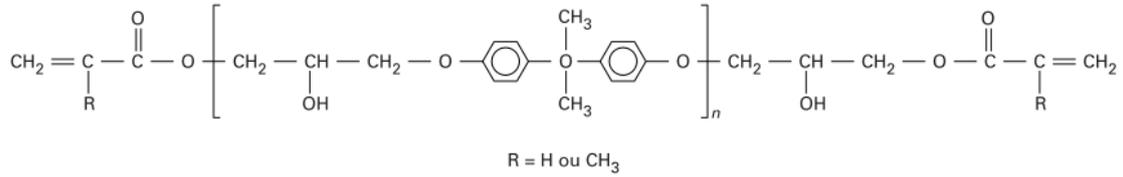
De nos jours, les composites à matrice organique représentent 99.9 % du marché. Ils sont constitués d'une résine organique et de fibres qui peuvent être de différents types (fibres de carbone, fibres de verre, fibres aramide ou fibres naturelles). Ce type de composite est appliqué dans divers domaines (aéronautique, automobile, textile, etc.). Ces composites peuvent être classés en deux catégories selon le type de la matrice (voir figure 1.6). Les composites à matrices thermodurcissables (CTD) et les composites à matrices thermoplastiques (CTP). Jusqu'à l'an 2000, les résines thermodurcissables (TD) associées à des fibres longues étaient les plus utilisées pour des raisons de prix, facilité de mise en œuvre (résines liquides qui imprègnent facilement les fibres), d'ajustement de propriétés et de performances finales. Par la suite, l'emploi des résines thermoplastiques (TP) associées à des fibres courtes s'est fortement développé. Actuellement, les résines thermoplastiques associées à des fibres longues sont en forte croissance.

Matrices thermodurcissables (TD)

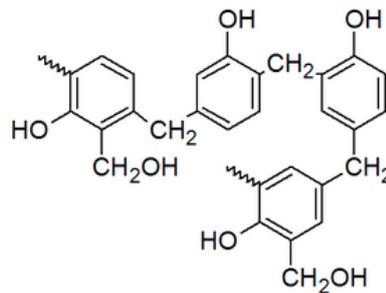
Les résines thermodurcissables (TD) utilisées dans la formulation des composites peuvent être classées en 5 grandes catégories : les polyesters insaturés (figure 1.7(a)), les vinylesters (figure 1.7(b)), les phénoliques (figure 1.7(c)), les époxy (figure 1.7(d)) et les polyuréthanes (figure 1.7(e)).



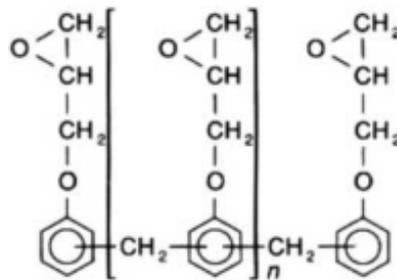
(a) Structure Polyesters insaturés [Jannel, 2004]



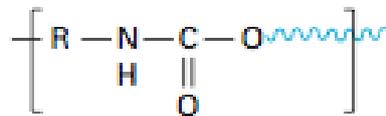
(b) Structure Vinylesters de type bisphénol A [Schneider, 2003]



(c) Structure Phénolique [Hirano and Masakatsu, 2013]



(d) Structure Époxyde phénol-novolaque [Bardonnet, 1992]



(e) Structure Polyuréthane [Berthier, 2009]

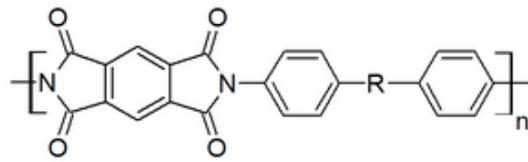
FIGURE 1.7 – Structure de résines thermodurcissables (a) Polyesters insaturés, (b) Vinylesters, (c) Phénolique (d) Époxyde et (e) Polyuréthane.

Les polyesters insaturés sont les résines les plus utilisées dans les composites de grande diffusion de par leur coût de production et leur bonne résistance mécanique. Cependant, les résines de polyesters insaturés sont majoritairement rencontrées dans la formulation de composites renforcés à fibres de verre. Les résines époxydes entrent dans la composition des composites à haute performance. En effet, elles possèdent d'excellentes propriétés

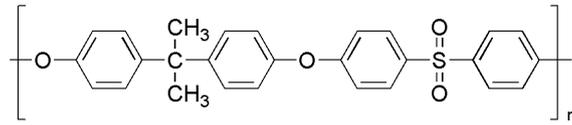
mécaniques, une bonne tenue chimique et en température. Par contre, ces résines de coût élevé nécessitent des temps de polymérisation plus longs que les résines polyesters et sont sensibles aux UV et à l'humidité. Les matrices à base de vinyesters acryliques ont de bonnes propriétés mécaniques, tenue chimique et adhésion avec les fibres par exemple. Par contre, ces polymères sont inflammables, ont une mauvaise tenue à l'humidité chaude et présentent un retrait important. Les matrices phénoliques ont une bonne tenue en température et au feu, de plus, elles bénéficient de faibles coûts de production. Par contre, ces matrices ont une durée de conservation limitée et une faible tenue mécanique. Les matrices polyuréthanes et polyurées ont une bonne résistance à l'abrasion et un bon vieillissement mais une faible tenue mécanique, elles sont principalement utilisées pour leur propriété antistatique. Les résines TD sont généralement sous forme liquide aux conditions ambiantes. Elles imprègnent donc facilement le réseau fibreux avant l'étape de polymérisation. C'est en partie pour cette raison qu'elles ont été initialement préférées aux matrices thermoplastiques. Les résines TD forment un réseau tridimensionnel de macromolécules pontées lors de l'étape de polymérisation (sous chauffage et agents durcisseurs et/ou catalyseurs). Le réseau est formé de manière irréversible, ce qui empêche toute récupération de la résine par simple procédé thermique. De ce fait, l'assemblage de plusieurs pièces de composites à matrices thermodurcissables ne peut pas être réalisé par "soudure" mais nécessite des étapes de collage qui peuvent fragiliser la structure. Bien qu'elles présentent l'atout de leur facilité d'utilisation, leur manipulation provoque une toxicité sur le lieu de travail par émanation de C.O.V et par conséquent, présente un danger du point de vue écologique, protection de l'environnement et recyclage de déchets.

Matrices thermoplastiques (TP)

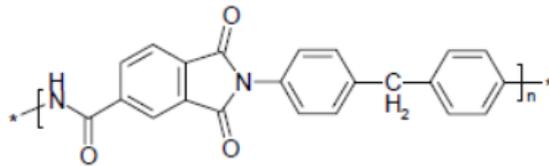
Les résines thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires, ramifiées ou pas, que ce soit à l'état de monomère ou de polymère. Les résines TP sont d'abord chauffées pour dépasser le point de fusion ou de transition vitreuse et la matière visqueuse englobe alors les fibres constituant le renfort. La mise en forme finale est généralement réalisée par simple refroidissement afin de figer le matériau dans une forme donnée. Les résines TP peuvent être mises en forme quasiment à l'infini, il suffit de les chauffer à nouveau pour modeler une nouvelle pièce. Cependant la viscosité du mélange fondu est généralement bien supérieure à la viscosité d'une résine thermodurcissable avant polymérisation, ceci ayant limité l'utilisation des TP à l'avènement des matériaux composites. De plus, cette viscosité importante a conduit à utiliser plutôt des fibres courtes que des fibres longues ou continues pour des raisons technologiques (mise en forme généralement réalisée par extrusion, injection, etc.). Ce type de résine est régénérable, contrairement aux résines thermodurcissables. Il existe deux types de thermoplastiques : les amorphes dont les plus connus sont le PolyEtherImide (PEI) (figure 1.8(a)), le PolyEtherSulfone (PES) (figure 1.8(b)) et le PolyAmideImide (PAI) (figure 1.8(c)) et les semi-cristallins dont les plus connus sont le polyamide (PA) (figures 1.8(d) et 1.8(e)), le Polysulfure de phénylène (PPS) (figure 1.8(e)) et le PolyEtherEtherKetone (PEEK) (figure 1.8(f)).



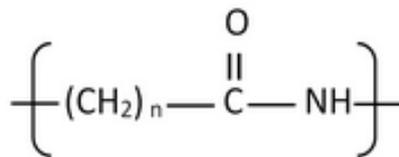
(a) Structure PolyEtherImide [Polymerdatabase]



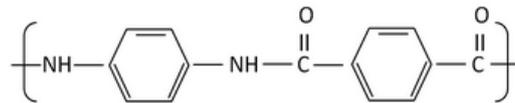
(b) Structure PolyEtherSulfone [Polymerdatabase]



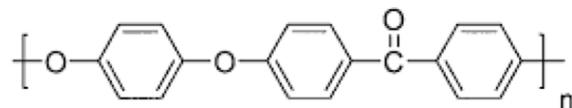
(c) Structure PolyAmideImide [Diaham et al., 2009]



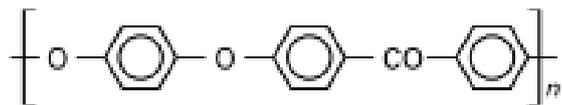
(d) Structure Polyamide aliphatique [Polymerdatabase]



(e) Structure Polyamide aromatique [Polymerdatabase]



(f) Structure Polysulfure de phénylène Pardos [2012]



(g) Structure PolyEtherEtherKetone [Villoutreix and Acetarin, 1998]

FIGURE 1.8 – Structure de résines thermoplastiques (a) PEI, (b) PES, (c) PAI, (d) PA aliphatique, (e) PA aromatique, (f) PPS, (g) PEEK.

Parmi ces grandes familles de polymères thermoplastiques, on va s'intéresser plus particulièrement au polyamide. La synthèse des polyamides (PA 6,6 et PA6) s'est particulièrement développée au cours de la 2^{ème} guerre mondiale en substitution de la soie utilisée dans des produits d'usage militaire. Deux équipes de recherche (Dupont de Nemours et IG-Farbenindustrie AG) ont commencé à étudier des voies de synthèse pour obtenir des polyamides fiables. En particulier, la synthèse du polyamide 6 par polymérisation du caprolactame a été découverte par les recherches menées par P. Shlack au sein de la société IG-Farbenindustrie AG en Allemagne. A partir de 1940, la production du PA6 et du PA6,6 s'est particulièrement développée que ce soit dans le domaine aéronautique (pneu d'avion) ou le textile (bas en nylon). Les polymères de PA entrent dans la fabrication des plastiques et plus récemment, ils sont utilisés dans les matériaux composites.

Polyamide 6 : structure et propriétés. Comme mentionné précédemment, le PA6 est un polymère issu de l'ouverture du cycle du caprolactame.

Le PA6 est un polymère semi-cristallin de formule $(C_6H_{11}ON)_n$. Il comporte des parties amorphes et des parties cristallines. Il existe deux phases cristallines. La présence de la fonction amide qui permet les liaisons hydrogènes entre les groupements carboxyle et NH attribue le caractère cristallin au PA6. Les liaisons hydrogène sont présentes en quantités égales au groupement amide. En revanche, les régions amorphes ont moins de liaisons hydrogène. Le caractère semi-cristallin permet d'acquérir un bon équilibre dans les propriétés du polymère. La cristallinité contribue à la dureté, l'élasticité et la résistance chimique (insolubilité aux solvants organiques à température ambiante) et la stabilité à la température. Quant aux zones amorphes, elles contribuent à la résistance aux chocs.

Si le polyamide 6 possède des propriétés intéressantes, c'est grâce aux liaisons hydrogène. De ce fait, il a une énergie de cohésion importante et trois fois plus élevée que le PolyThéréphtalate d'Éthylène (PET). Le PA6 possède des propriétés chimiques remarquables. Il est reconnu par sa résistance aux substances chimiques. Il possède également de bonnes propriétés physiques. Il s'avère qu'il a une bonne tenue en fatigue et conserve ses propriétés sur une gamme de température allant de -50 à 170°C. Au-delà de 170°C, le PA6 est susceptible d'être décomposé.

La propriété limitative du PA6 qui mérite d'être mentionnée en premier est son hygroscopie. La présence d'eau affecte directement la cohésion mécanique du réseau. Le PA6 est sensible à hautes températures surtout si sa teneur en humidité est importante. Quand il est chauffé en présence d'un acide, le PA6 perd considérablement son poids moléculaire. L'oxydabilité à haute température et une faible tenue en feu sont ses autres points faibles.

Différences entre les matrices thermoplastiques et thermodurcissables

Le tableau 1.6 souligne les différences de propriétés des Thermodurcissables (TD) et des thermoplastiques (TP). Les résines thermoplastiques présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux résines thermodurcissables :

- une facilité de conservation ;
- cycles de transformation plus courts ;
- une meilleure tenue à l'impact et à la fatigue ;
- possibilité de réparation et de liaison par soudage ;
- potentialité de recyclage par rapport aux thermodurcissables.

TABLE 1.6 – Propriétés des matrices TP et TD [Maurice, 2006].

Critères/ Matrices	Thermoplastiques	Thermodurcissables
État de base	Solide-prêt à l'emploi	Liquide visqueux
Assemblage	Facilité	Assemblage par collage délicat
Stockage	Illimité	Réduit (précautions à prendre)
Mouillabilité des renforts	Difficile	Aisée
Moulage	Chauffage	Chauffage continu
Tenue au choc	Assez bonne	Limitée ($\times 2$)
Tenue thermique	Réduite	Correcte
Chutes et déchets	Recyclable	Perdus ou utilisés comme charges
Conditions de travail	Propreté	Emanation de C.O.V au cours de la mise en oeuvre

1.1.3 Interface fibre/matrice

Etant donné que le composite est un matériau hétérogène, il possède une interface qui représente la surface de contact entre le renfort et la matrice. En d'autres termes, l'interface fibre/matrice est l'adhésion entre le renfort et la matrice. Tant que le composite est intact, l'interface ne joue aucun rôle. Cependant, l'interface est très importante pour la protection du composite en cas de contrainte. En l'absence de réaction chimique, la structure de la matrice est modifiée au contact du renfort puisqu'il y aura des effets d'orientation et un développement préférentiel de la cristallinité. L'interface peut être formée par un ou plusieurs constituants élémentaires du composite lors de son élaboration. Elle peut être également employée volontairement lors de l'ensimage dans le but de protéger la fibre et contrôler les liaisons interfaciales ou contribuer à améliorer la compatibilité chimique fibre/matrice. L'ensimage désigne le traitement de surface appliqué aux fibres de renfort. Il existe deux types d'ensimage : l'ensimage textile qui s'applique sur les filaments en sortie de filière et qui consiste à déposer un agent de liaison assurant la cohésion des filaments entre eux, diminuant l'abrasion et facilitant les manipulations ultérieures (tissage) en évitant les charges électrostatiques. Il est utilisé surtout pour les fibres de verre. L'ensimage plastique s'applique aux tissus et consiste à déposer un agent de pontage dont les rôles sont d'assurer une liaison physico-chimique entre les fibres et la résine et de protéger la fibre de son environnement. L'ensimage "textilo-plastique" assure un compromis entre les propriétés textiles et plastiques (compatibilité résine). Il est de plus en plus utilisé avec les fibres de carbone. En ce qui concerne les fibres de carbone, elles n'ont pas une grande affinité avec les matrices polymériques. De ce fait, les fabricants se sont inspirés des fabricants des fibres de verre et ont déposé un revêtement qui représente l'ensimage. La nature de l'ensimage est rarement communiquée, permettant de distinguer la qualité des produits entre fournisseurs. En revanche, il est choisi selon la nature de la matrice à utiliser et il s'agit d'un pré-polymère ou d'un polymère [Chung, 1990]. Il ne doit pas avoir une influence néfaste sur les propriétés physiques ou chimiques du composite. Pour une utilisation au contact d'une matrice époxyde, les principaux composants d'ensimage sont à base de résines époxydes ou des polyhydroxyéthers ou même des copolymères à base de styrènes et d'anhydride maléique. Il existe d'autres types d'ensimage à base d'oligomère d'acide polyamique qui peuvent être utilisée pour les matrices polyimides. Généralement, la quantité d'ensimage est faible avec une épaisseur de revêtement comprise entre 0,1 et 1 μm [Dupupet, 2008]. Il existe différentes méthodes pour déposer l'ensimage à la surface de la fibre, l'électrodéposition [Bismarck et al., 2005], l'électropolymérisation [Lin et al., 2001], [Dalmolin et al., 2005] mais la plus courante est le dépôt par trempage dans un bain d'ensimage à base de solvant organique (figure 1.9) en faible concentration. Le temps de

trempage dépend de la nature de l'ensimage et de la matrice.

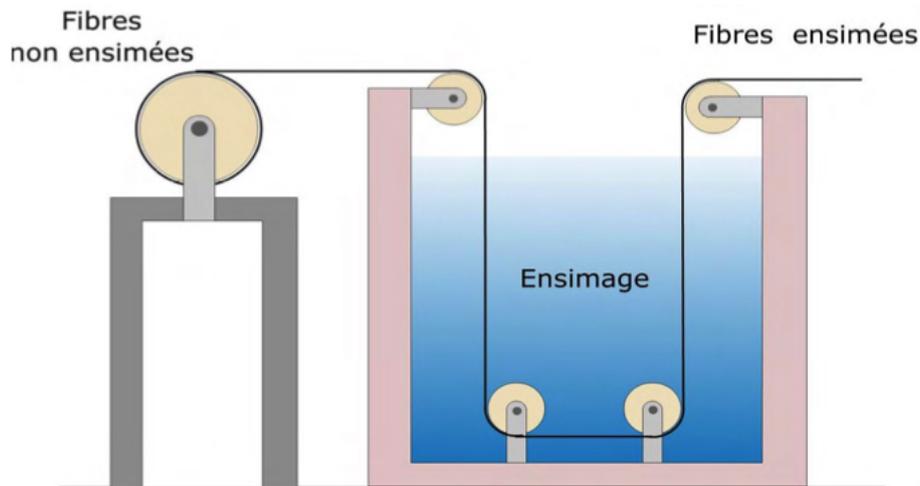


FIGURE 1.9 – Méthodes d'ensimage par trempage [Giraud, 2011]

L'ensimage se lie chimiquement à la fibre grâce au traitement de surface. Les principaux groupements fonctionnels créés par le traitement de surface sont : le groupement carbonyle (CO), carboxyle (COOH) et hydroxyle (OH) [Chung, 1990].

L'interface fibre/carbone permet également d'assurer la continuité physique entre la matrice et la fibre en empêchant la formation de porosité. Par ailleurs, des études ont montré le rôle très important de l'interface sur le comportement mécanique des composites à court terme [Krawczak, 1993] et à long terme [Michèle, 1990]. Elle sert non seulement d'intermédiaire afin de transmettre les efforts de la matrice aux fibres, mais aussi protège l'une des deux phases : l'interface permet d'éviter la propagation des fissures et de protéger les fibres de renfort. La contrainte ne peut pas détruire les deux constituants (matrice et renforts) mais crée une décohésion entre eux. La figure 1.10 montre la propagation d'une fissure dans la matrice (a) jusqu'à ce qu'elle crée une décohésion. L'interface est donc importante et rend le composite plus tenace. L'interface peut avoir alors deux aspects : un aspect chimique et un aspect physique.

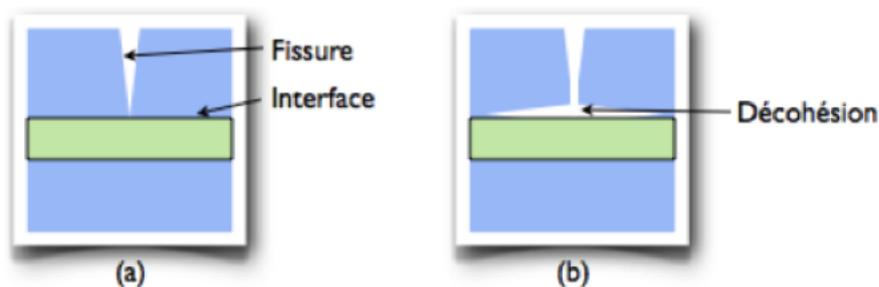


FIGURE 1.10 – Rôle de l'interface : (a) propagation de la fissure (b) décohésion de l'interface [Gendre, 2011]

Aspect chimique

Cet aspect repose sur la formation de liaisons covalentes entre le renfort et la matrice. Ces liaisons ont lieu seulement dans le cas où les groupes chimiques du renfort réagissent avec ceux de la matrice. Dans le cas des fibres de carbone, l'organisation des atomes est

primordiale pour assurer de bonnes liaisons chimiques. Afin de créer des liaisons avec la matrice organique, les atomes doivent être orientés dans le sens radial de la fibre. Pour cela, un traitement de surface appelé ensimage est réalisé sur les fibres pour les organiser. Cet ensimage dépend de la nature de la fibre et de la matrice. Il est optimisé pour les matrices thermodurcissables mais l'est peu pour les résines thermoplastiques. Le traitement par oxydation des fibres de carbone est très connu pour favoriser une meilleure interface avec différents types de matrices ou polymères [Chen et al., 2003]. La présence d'une grande quantité d'eau dans les fibres peut favoriser la séparation entre la fibre et la matrice [Bledzki and Gassan, 1999]. Sofien Bouzouita [Bouzouita, 2011] a étudié l'optimisation des interfaces fibre/matrice. Plus particulièrement, il a étudié l'influence d'un séchage préalable de fibres et d'une technique de pré-imprégnation à sec sur les propriétés morphologiques, chimiques et physiques qui peuvent entraîner l'amélioration de l'adhésion fibre/matrice.

Aspect physique

Au cours de la production du composite, la résine est assez souvent à l'état liquide. L'adhésion du renfort à la matrice dépend alors de la mouillabilité. L'aspect physique se base sur l'étude de la mouillabilité des solides pour avoir une bonne adhésion renfort/matrice. Une bonne adhésion n'est obtenue que s'il y a une compatibilité chimique entre les deux éléments à assembler. Ce qui revient à dire que cet aspect physique est complémentaire à l'aspect chimique. La déficience de l'un de ces deux aspects affecte l'autre. L'adhésion renfort/matrice dépend étroitement de l'état de surface de ces deux matériaux notamment la rugosité qui varie d'un traitement à l'autre. Des études sur des composites à base d'époxyde, au sein de l'université de Soochow en Chine [Song et al., 2011], portées, ont montré que le traitement chimique à l'ammoniaque sur les fibres de carbone n'a pas d'influence sur la composition chimique des fibres. Par contre, les mesures de rugosité par Microscopie à Force Atomique montrent une augmentation de la rugosité de surface liée à l'amélioration de l'adhésion avec la matrice époxyde.

Le contrôle de cette interface est réalisé par la création d'une interphase qui correspond à une forte adhésion entre la fibre et la résine (voir figure 1.11). Cette interphase doit permettre au composite d'avoir un comportement dissipatif. Pour cela, elle doit posséder certaines propriétés particulières. Elle est principalement constituée de carbone. Le choix du type de structure de l'interphase dépend des caractéristiques mécaniques désirées.

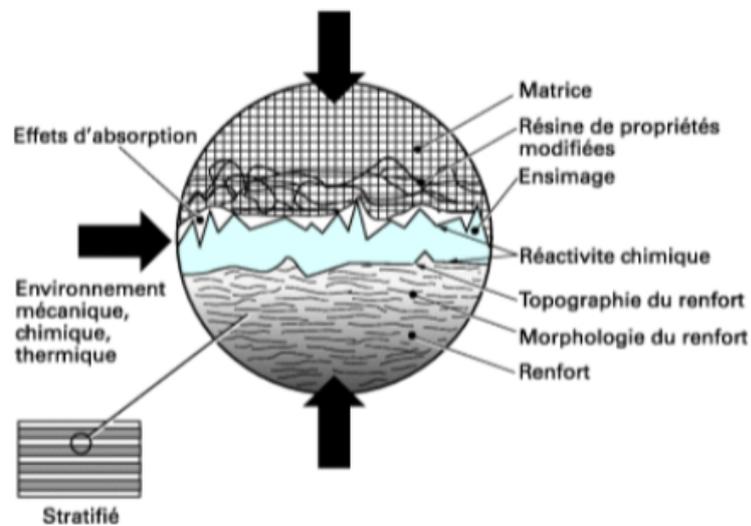


FIGURE 1.11 – Interphase renfort/matrice dans un matériau composite [Bergeret and Krawczak, 2012]

1.2 Traitement des composites pour valorisation

Le traitement se réalise sur deux types de composites. Des composites en fin de vie ou des rebuts de fabrication. Selon leurs types, les composites passent par différentes opérations avant qu'ils ne soient traités. Ces opérations sont citées dans la figure 1.12.

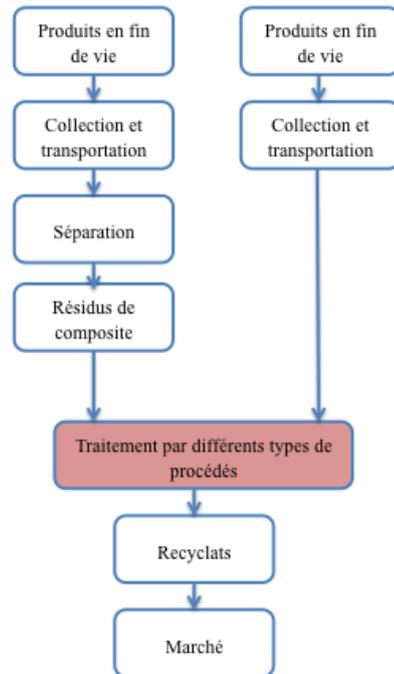


FIGURE 1.12 – Préparation des composites pour recyclage [Yang et al., 2012]

Actuellement, les résidus de composites sont mis en décharge ou incinérés. Cependant, dans l'objectif de recycler ces renforts, trois principales technologies de recyclage sont en développement par plusieurs équipes de recherche en Europe (France et l'Allemagne), en Asie (Japon) et aux Etats-Unis. Il existe différents types de recyclage. Le recyclage mécanique nécessite un broyage en fines particules, ce qui affecte les propriétés mécaniques des fibres. Les recyclages thermochimiques par voie sèche et par voie humide ont gagné plus d'attention en se basant sur des réactions de dépolymérisation des résidus de plastiques en leurs monomères correspondants ou à d'autres produits à valeur ajoutée. Ces types de recyclage sont détaillés dans la partie qui suit.

1.2.1 Procédé mécanique

Le recyclage mécanique par broyage consiste à réduire la taille des déchets composites.

Ce procédé mécanique ne permet donc pas de séparer la fibre de la résine, le recyclage est envisagé plutôt sous l'angle de la réutilisation. Les poudres obtenues, de granulométrie de 10 à 350 μm , sont ensuite incorporées dans des semi-produits thermodurcissables ou thermoplastiques. Il existe deux grandes installations de broyage en Europe : Mixt Composit Recycling (MCR) en France et ERCOM en Allemagne. Les étapes du procédé sont schématisées dans la figure 1.13.

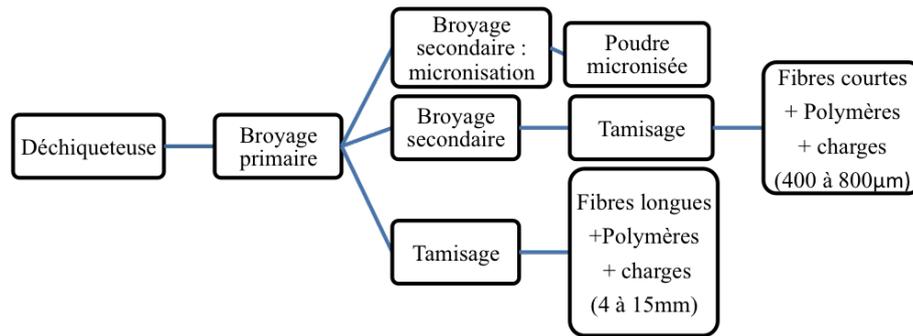


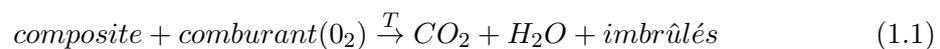
FIGURE 1.13 – Étapes du procédé mécanique

La première étape appelée broyage primaire utilise un procédé de broyage mettant en œuvre une déchiqueteuse ou un broyeur à basse vitesse de manière à réduire la taille des déchets en morceaux de 4 à 15 mm. Ceci permet d'éliminer des éventuels inserts métalliques et récupérer des fibres longues toujours couvertes de polymères et de charges. Le processus peut s'arrêter ici ou bien ces déchets récupérés peuvent servir de charges dans un autre matériau. Dans ce cas, ils sont mélangés avec d'autres matériaux thermoplastiques, sont ensuite introduits dans une extrudeuse pour mettre en forme les polymères thermoplastiques qui seront utilisés comme liants. Sinon, le processus peut être suivi d'un broyage secondaire. Le matériau obtenu au cours de la première étape passe par une deuxième étape de réduction de taille qui se déroule dans un broyeur à marteaux à haute vitesse, dans lequel le matériau est réduit en éléments plus fins allant typiquement de 400 μm à des particules de moins de 800 μm . La deuxième étape peut également être une micronisation des produits obtenus du broyage primaire afin d'obtenir une poudre de 10 à 350 μm . Une dernière étape de tamisage finale permet de fractionner le recyclat obtenu en lots de tailles différentes. Dans ce procédé, tous les composés originaux du matériau composite sont broyés et se retrouvent dans les recyclats résultants constitués d'un mélange de polymère, de fibres et de charges. Généralement, les fractions tamisées les plus fines sont des poudres contenant le polymère et ses charges. Les fractions tamisées les plus grossières sont de nature plutôt fibreuses. Ce procédé a été tout d'abord appliqué pour les résidus de composites à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre [Oliveux et al., 2012] [Garcia et al., 2014] [Meira Castro et al., 2014] [Meira Castro et al., 2013]. Ce procédé a été ensuite utilisé pour recycler les fibres de carbone provenant de composites à matrices thermoplastiques ou thermodurcissables [Kouparitsas et al., 2002] [Ogi et al., 2007] [Takahashi et al., 2007]. Ce type de fibres est plutôt utilisé sous forme de fibres continues dans les applications composites. Le procédé de broyage leur fait perdre de fait une grande partie de leur intérêt. Ce procédé n'est pas efficace pour l'utilisation des fibres de carbone en tant que telles [S.J., 2006]. Les produits (fibres ou résine) recyclés avec le procédé mécanique sont soit réincorporés dans des nouveaux composites comme des charges ou renforts [Turner et al., 2011], soit utilisés dans les industries de construction comme des charges pour le bois artificiels ou comme source de minéraux dans le ciment [Conroy et al., 2006]. Ce procédé est peu intéressant du fait du coût (énergétique en particulier pour le broyage) et de la qualité des produits récupérés [Pimenta and Pinho, 2011].

1.2.2 Procédés thermochimiques par voie sèche

Incineration

Cette méthode a été classée comme une forme de recyclage dans le cas du respect des seuils critiques de certaines substances polluantes telles que les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO_2), les métaux lourds et les dioxines [Dimitris S, 2009]. Elle consiste en un traitement thermique reposant sur un procédé de combustion. Il s'agit de mélanger des matières combustibles avec les déchets et de chauffer le milieu. La présence de combustible permet de déclencher une réaction très exothermique. La combustion totale du composite (oxydation totale en CO_2 et en eau) est recherchée (équation (1.1)). Elle permet alors de limiter le volume de déchets à stocker. D'autre part, l'enjeu de cette méthode et de récupérer le minimum d'imbrûlés et de minimiser la pollution atmosphérique en oxydant aussi les polluants.



En Europe, c'est la méthode la plus utilisée actuellement afin d'éliminer les résidus de polymères plastiques [Hopewell et al., 2009]. Elle est surtout appliquée aux résidus très contaminés et qui ne peuvent pas être recyclés aisément et économiquement [Al-Salem et al., 2010]. Ce type de recyclage permet de réduire environ 90 % des déchets et donc de diminuer la partie destinée à l'enfouissement ou appelée également mise en décharge. Cette dernière est la solution la moins viable sur le plan écologique. A ce jour, 90 % de déchets de production de composites à matrices thermosensibles sont mis en décharge. Il n'y a aucune réglementation spécifique pour les déchets des matériaux composites. La gestion de leurs résidus suit la réglementation générale des déchets. Deux directives (1999/31/CE) et (2000/76/CE) ont été mises en application afin de réduire au strict minimum l'utilisation de ces deux méthodes. Ce qui a mené à développer d'autres procédés de recyclage plus fiables.

Pyrolyse

Cette technique consiste en une dégradation thermique des groupements organiques des matériaux composites en l'absence d'oxygène entre 300°C et 600°C. La figure 1.14 représente le principe de ce procédé.

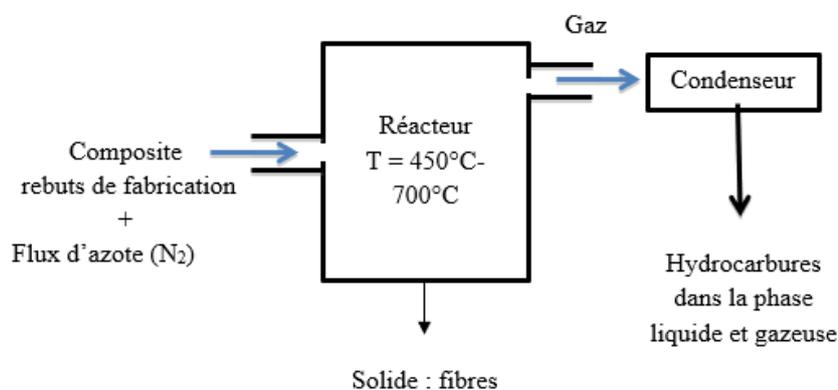


FIGURE 1.14 – Procédé de pyrolyse

La matière organique constituant la matrice polymérique est dégradée et volatilisée en des produits plus légers. Des fractions de liquide, solide et gaz sont produites au cours

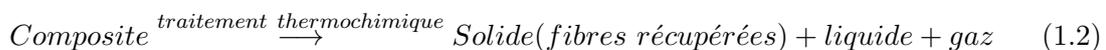
de la réaction. La fraction gazeuse est constituée d'hydrogène, de méthane et d'autres hydrocarbures. Une condensation est ensuite opérée pour récupérer les hydrocarbures les plus lourds. La phase solide récupérée est constituée des fibres, normalement dépourvues de résine. Les conditions opératoires et notamment la température doivent être ajustées en fonction du composite traité. En effet, la température impacte le taux de la dégradation de la résine polymérique, ce qui est l'effet premier recherché. Mais la fibre ne doit pas être thermochimiquement dégradée car ceci affecterait ses propriétés électriques, thermiques et mécaniques. La température dépend de la nature chimique de la résine comme montré dans le tableau 1.7.

TABLE 1.7 – Gamme de températures pour le traitement de polymères thermoplastiques (TP) et thermodurcissables (TD) [Goodship, 2012].

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

- TPU : Thermoplastique PolyUréthane
- PBT : PolyTéréphtalate de Butylène
- PET : PolyTéréphtalate d'Éthylène
- PA6 : Polyamide 6
- PA12 : Polyamide 12
- PP : Polypropylène
- PC : PolyCarbonate
- PEEK : Polyétheréthercétone
- PPS : Polysulfure de Phénylène

La technique de pyrolyse est déjà utilisée par différentes sociétés dans le monde telles que ELG Carbon Fibre Ltd. au Royaume-Uni et MIT-RCF aux États-Unis. Ils utilisent la pyrolyse pour recycler les débris des composites à fibres de carbone pour produire de nouveaux matériaux. D'autres usines de recyclage utilisant la pyrolyse existent en Allemagne (CFK Valley Stade Recycling GmbH & Co. KG and HADEG Recycling Ltd.) et en Italie (Karborek S.p.a.) [Morin et al., 2012]. L'équation (1.2) est l'équation globale de ce procédé.



Bien que plus de 90 % de résine ait pu être éliminée par ce procédé, la surface des fibres récupérée est altérée par des résidus carbonés. C'est ce qu'on appelle du char.

La formation du char peut être expliquée par la quantité d'hydrogène disponible pour stabiliser des radicaux formés lors de la dégradation de la résine. Ainsi, une quantité insuffisante d'hydrogène entraîne une augmentation de production de char. Un post-traitement associé à la pyrolyse est souvent réalisé afin d'éliminer ces résidus carbonés. Il s'agit d'un traitement par oxydation des fibres récupérées par pyrolyse. Cependant, ce traitement peut endommager la surface des fibres et entraîner une dégradation de leur résistance à la traction [Nahil and Williams, 2011].

Procédés à lits fluidisés

Ce procédé a été développé et implémenté à l'université de Nottingham en Angleterre pour traiter les composites à base de fibres de carbone et de fibres de verre [S.J., 2006]. Le procédé est schématisé dans la figure 1.15. Les composites sont initialement réduits à environ 25 mm de taille et ensuite introduit dans le lit fluidisé. Ce dernier est un lit de sable de silice avec une taille de particules d'environ 0,85 mm. Le sable est fluidisé avec un flux d'air chaud et des vitesses de fluidisation typiques de l'ordre de 0,4-1,0 m/s à des températures allant de 450 à 550 °C. Ce procédé thermique consiste à la combustion de la matrice polymérique par le flux d'air chaud, les fibres et les charges restent dans la phase gazeuse. Par la suite, les fibres sont séparées de la phase gazeuse par un cyclone. Le gaz passe ensuite dans une seconde chambre de combustion opérant à haute température où le polymère est complètement oxydé. Ces produits de combustion constituent une source d'énergie.

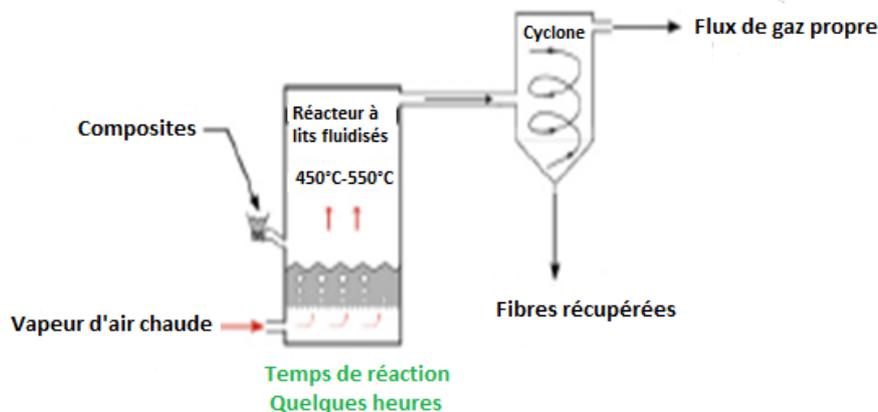


FIGURE 1.15 – Procédés à lits fluidisés

Vapothermolyse

Ce procédé, schématisé à la figure 1.16, consiste à décomposer la matrice organique par de la vapeur d'eau surchauffée ([Nunes, 2015], [Ye et al., 2013], [Moulin et al., 2017]). La différence principale avec la pyrolyse présentée précédemment réside dans la nature de l'atmosphère, qui devient réactive. Ceci a pour objectif d'améliorer la conversion de la résine et donc d'obtenir des fibres dépourvues de résine, tout en gardant une gamme de température modérée (300 à 600°C). Les déchets sont introduits dans le four qui est traversé par un mélange d'azote et de vapeur surchauffée. La matrice polymérique du composite est ensuite décomposée en deux phases : une phase solide et une phase gazeuse.

La phase solide représente la fraction valorisable pour le recyclage des fibres. La phase gazeuse contient, comme après pyrolyse, des gaz légers et des hydrocarbures condensables,

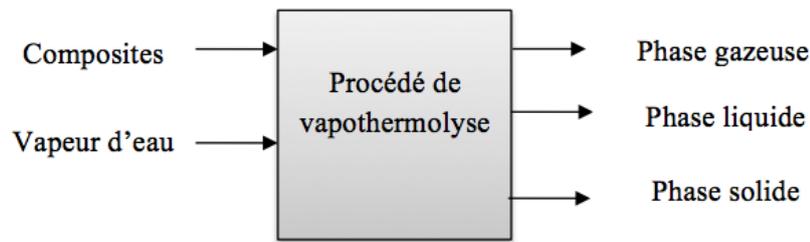
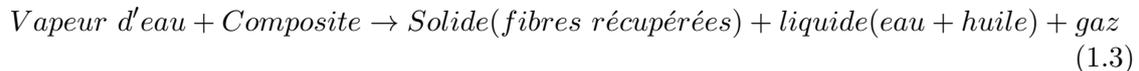


FIGURE 1.16 – Procédé de vapothermolyses

plus de la vapeur d'eau. Un condenseur permet ensuite de séparer les gaz permanents de la phase liquide. Le liquide ainsi récupéré contient de l'eau et des hydrocarbures résiduels appelés huiles. Ce procédé permet alors d'envisager une valorisation énergétique de la matrice polymérique sous forme de fuel liquide. L'équation (1.3) est l'équation globale de ce procédé.



Sheng *et al.* [Ye *et al.*, 2013] ont comparé la vapothermolyses et la pyrolyse avec deux types de composites à base de résine époxyde. Pour des conditions identiques de température, la vapothermolyses permet d'augmenter le taux de conversion de la résine et de récupérer des fibres dépourvues de char déposé à la surface. En effet, le char formé est consommé par la vapeur d'eau. Le recyclage des fibres de carbone est donc plus envisageable par vapothermolyses. Cependant, ce procédé, contrairement à la pyrolyse classique, nécessite de contrôler le ratio vapeur d'eau/ N_2 de manière à éviter les phénomènes d'oxydation. En effet, les fibres de carbone ont été dégradées sous certaines conditions opératoires et notamment en présence d'un ratio vapeur d'eau/ N_2 élevé. Cette dégradation des fibres de carbone a été particulièrement mise en évidence par technique microscopique (MEBE). Sous certaines conditions contrôlées, le procédé de vapothermolyses est donc un procédé efficace pour la réutilisation des fibres de carbone. La présence de la vapeur d'eau permet d'éliminer le char produit à la surface des fibres [Nunes, 2015].

1.2.3 Procédés thermochimiques par voie humide

C'est un procédé qui peut être classé dans les méthodes chimiques ou dans les procédés thermochimiques par voie humide. Il consiste en une décomposition chimique de la résine par le solvant, afin de récupérer des produits (solides et liquides) qui peuvent être valorisables. Le procédé est basé sur la réactivité chimique (cinétiquement améliorée à plus haute température et pression) du solvant vis-à-vis de la résine. La réaction est réalisée en phase liquide (dit en mode/phase sous-critique) ou en phase supercritique. Le solvant, en général un alcool ou un acide, réagit avec la résine afin de former des molécules de type oligomères ou monomères, solubles dans le solvant. Les solvants utilisés relèvent en général des alcools, de l'acétone, des solvants aprotiques polaires etc. Le schéma de ce procédé est résumé à la figure 1.17.

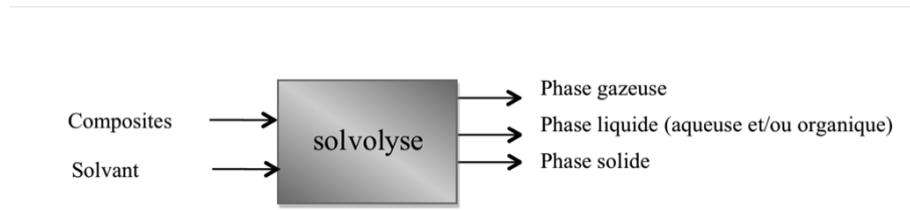


FIGURE 1.17 – Procédé de solvolyse

Les produits obtenus sont d'une part les fibres isolées et d'autre part des substances organiques et inorganiques se trouvant dans la phase liquide (le solvant) ou dans la phase gazeuse. Ce procédé est plutôt généré en batch avec une alimentation initiale du solvant et du composite à traiter. Les conditions opératoires de la solvolyse dépendent du composite (nature de la résine) et du solvant utilisé (corrosion). Ainsi, on distingue la solvolyse réalisée aux basses températures et celle réalisée dans les conditions quasi et supercritiques. Quelques études [Liu et al., 2004], [Dang et al., 2005] et [Lee et al., 2011] ont été menées plutôt à des températures basses ($< 200^{\circ}\text{C}$) et à pression ordinaire en utilisant des acides inorganiques (acide nitrique, acide sulfurique et acide acétique). De point de vue énergétique, ce procédé est intéressant de part l'utilisation de températures relativement faibles. Mais, il nécessite un temps de réaction long (un minimum de 5h) et des composés chimiques (acide minéraux) corrosifs, toxiques et peu respectueux de l'environnement. D'où, les fluides quasi et supercritiques ont été mis en exergue pour leur efficacité. Le solvant utilisé peut être organique ou tout simplement de l'eau. S'il s'agit de ce dernier, elle est communément nommée conversion hydrothermale, couvrant l'utilisation de l'eau aux conditions sous et supercritiques.

Propriétés particulières des fluides aux conditions supercritiques

Quand un fluide est chauffé à une température supérieure à sa température critique et comprimé à une pression supérieure à sa pression critique, il atteint un état supercritique. Les phases liquides et gazeuses se mélangent parfaitement et forment une phase unique. Cette nouvelle phase développe des propriétés physico-chimiques particulières. En effet, la masse volumique, la diffusivité, le transfert thermique, etc. sont intermédiaires entre les valeurs caractérisant la phase gazeuse et la phase liquide. La solvolyse repose principalement sur le fait que la phase supercritique ou le milieu proche supercritique permettent d'améliorer la réactivité du solvant vis-à-vis de la dépolymérisation de la résine. Quelques solvants sont plus particulièrement étudiés pour la solvolyse et leurs points critiques sont résumés dans le tableau 1.8. Les propriétés des fluides supercritiques au voisinage du point critique, ont été formalisées par Widom, Kadanoff et Wilson à la fin des années soixante. Cependant, les phénomènes thermodynamiques se produisant au voisinage du point critique nécessitent d'être plus étudiés.

TABLE 1.8 – Caractéristiques du point critique de l'eau et de quelques solvants.

Solvant	Température critique ($^{\circ}\text{C}$)	Pression critique (MPa)
Eau	374	22,1
Méthanol	239	8,08
Ethanol	243	6,39
Propanol	241	5,2
Acétone	235	4,76

Solvolyse dans un solvant organique ou dans l'eau

La transformation de la résine est menée en général à plus basse température que dans les autres procédés thermiques. Les produits obtenus sont d'une part les fibres isolées et d'autre part des substances organiques et/ou inorganiques se trouvant dans la phase liquide. Ce procédé est plutôt mené en mode batch avec une alimentation initiale du solvant et du composite à traiter ou bien en mode semi-continu. Le procédé est basé sur la réactivité chimique (cinétiquement améliorée à plus haute température) du solvant vis-à-vis de la résine. Le solvant, en général un alcool, un acide ou de l'eau réagit avec la résine afin de former des molécules de type oligomères ou monomères, solubles dans le solvant. La différence principale avec le procédé de vapo-thermolyse est l'utilisation de la pression qui permet de générer un solvant diphasique (liquide/vapeur) ou monophasique (supercritique). La température étant inférieure au procédé de vapo-thermolyse, les propriétés mécaniques des fibres de carbone peuvent, à priori, être mieux préservées.

Dans les trois dernières décennies, les activités de recherche qui concernent plus particulièrement le domaine de traitement des polymères en utilisant les fluides (FSC) supercritiques se sont intensifiées. Les interactions énergétiques polymère-Fluide supercritique (FSC) sont intimement liées à la nature chimique du solvant supercritique et à la structure chimique du polymère. On considère que les interactions internes dans le polymère sont segment-segment et celles dans le solvant sont solvant-solvant. Le polymère peut se dissoudre dans le solvant supercritique seulement si les interactions énergétiques segment-solvant dépassent les interactions internes du polymère et du solvant.

L'efficacité du procédé de solvolyse dans les conditions supercritiques a été étudiée par Goto [Goto, 2009]. Le procédé a été appliqué à différents types de composites (TD et TP), synthétisés par des réactions de polymérisation par condensation (PET) ou de polymérisation par addition (résine phénolique). Le PET (TP) a été transformé en ses monomères en utilisant l'eau ou le méthanol supercritique. De même, la résine phénolique (TD) a été aussi décomposée dans les fluides supercritiques. Par conséquent, les fluides supercritiques semblent être efficaces quel que soit le type de composite traité. Par ailleurs, la solvolyse en fluides supercritiques a été aussi étudiée par Piñero-Hernanz et al. en 2008 [Piñero-Hernanz et al., 2008] et Jiang et al. en 2009 [Jiang et al., 2009]. Suite à ces études, il s'est avéré que la résine polymérique s'est décomposée en oligomères, produits de haute valeur ajoutée et les fibres de carbone récupérées ont gardé leur résistance à la traction. Les résultats obtenus, en termes de propriétés des fibres, sont détaillés dans la section 1.3.3.

1.2.4 Conclusion sur les différents procédés de traitement de composites

Les avantages et les inconvénients de chaque procédé sont décrits dans le tableau 1.9 :

1.2.5 Mise en forme des fibres de carbone récupérées

Stoeffler [Stoeffler et al., 2013] a étudié la réutilisation des fibres de carbone récupérées par pyrolyse dans le but de fabriquer un composite à partir de PPS (Polyphénylène de sulfure). La pyrolyse a été appliquée sur un déchet de composite généré par une industrie aéronautique. La caractérisation des fibres récupérées a montré de bonnes propriétés mécaniques et physiques tout comme les fibres vierges. De ce fait, ces fibres restituées ont été associées au PPS afin de fabriquer de nouveaux composites. Les propriétés du composite produit ont été étudiées. Le PPS renforcé présente clairement de meilleures propriétés que le PPS pur. Pour une teneur en fibres de 40 % en masse, le module de Young est évalué à 30,3 GPa, valeur égale à celle du composite formé par des fibres de carbone vierges (30,5

TABLE 1.9 – Avantages et inconvénients des procédés de recyclage des matériaux composites.

Procédés	Avantages	Inconvénients
Incinération (Procédé maîtrisé)	Réduction de 70 % de la masse et 90 % du volume des déchets Récupération d'énergie	Pollution et nocivité sur la santé : Emission de gaz toxique
Mécanique (Procédé maîtrisé)	Récupération des fibres et de la résine sans séparation Absence d'utilisation ou de production de matériaux dangereux	Dégradation des propriétés mécaniques Architecture de fibre non-structurée et non-consistante Possibilité limitée de réutilisation Énergivore
Pyrolyse (depuis récemment au stade industriel)	Préservation des propriétés mécaniques Récupération des matières premières	Dépôt de char sur la surface des fibres Propriétés mécaniques sensibles
Vapothermolyse (en cours de développement industriel)	Absence de char sur la surface de fibres	Propriétés mécaniques sensibles
Solvolyse (en cours de développement au stade labo)	Préservation des propriétés mécaniques des fibres Valorisation matière à partir de la résine	Haute pression / Procédé Batch Impact environnemental possible en cas d'utilisation de solvants dangereux

- Incinération [Sharma et al., 2013]
- Mécanique [S.J., 2006; Palmer et al., 2009]
- Pyrolyse [S.J., 2006; Meyer et al., 2009]
- Vapothermolyse [Ye et al., 2013; Nunes, 2015]
- Solvolyse [Oliveux et al., 2012; Marsh, 2009; Liu et al., 2004].

GPa). Nan Feng et al. [Feng et al., 2013] ont étudié la fabrication de nouveaux composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone récupérées associées au PA6 à l'université de technologie de Pékin. Les fibres sont récupérées d'un traitement thermo-oxydatif en lit fluidisé de déchets de composites. Elles subissent alors un traitement à l'acide nitrique puis elles sont rincées à l'eau déminéralisée. Elles sont ensuite ensimées avec une solution de résine époxy (DGEBA- Diglycidyl Ether de Bisphénol A) et d'acétone. Finalement, elles sont associées à une matrice PA6 pour fabriquer des granulés renforcés par co-extrusion qui seront injectés pour donner des éprouvettes composites. La figure 1.18 montre que la résistance en traction pour les PA6 renforcés de fibres de carbone, dont la surface a été ensimée, est supérieure à celle du PA6 renforcé de fibres recyclées non ensimées. Par ailleurs, il est remarquable de constater que la résistance en traction augmente quand le taux de fibres incorporés dans la matrice augmente.

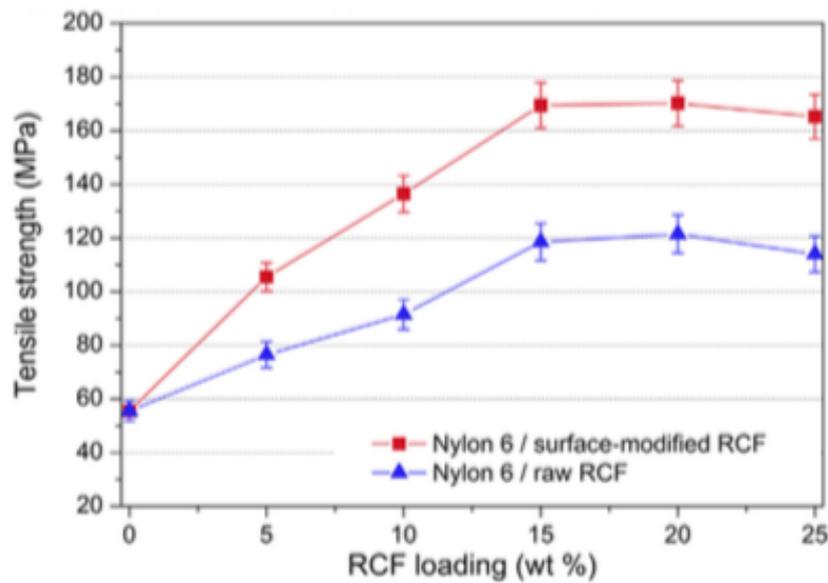


FIGURE 1.18 – Résistances en traction obtenues pour plusieurs taux de fibres incorporées dans la matrice PA6 [Feng et al., 2013].

En outre, la thèse de Boulanghien [Boulanghien, 2014] est consacrée à la formulation de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapothermolyse. Il a étudié la mise en œuvre d'une part, de fibres courtes par extrusion et injection et d'autre part, de fibres mi-longues par thermocompression. Deux polyamides ont été utilisés. Des granules de polyamide 6,6 (PA-6,6) ont été associés aux fibres de carbone recyclées pour fabriquer des granules renforcés par extrusion. Ensuite, ces granules ont été injectés afin d'obtenir des éprouvettes de composites. Ces dernières ont été analysées. Les résultats d'analyse montrent que les composites ont une microstructure homogène et des bonnes propriétés mécaniques (tableau 1.18). Ceci confirme que le procédé est mené dans de bonnes conditions. Les propriétés mécaniques des composites à fibres recyclées sont comparables à celles des composites constitués de fibres neuves.

TABLE 1.10 – Propriétés mécaniques de traction des échantillons composites PA6,6/FV et PA6,6/FR500 mesurées expérimentalement [Boulanghien, 2014].

Echantillon	PA-6,6/FV	PA-6,6/FR500
Taux volumique de fibres	5,7	6,1
Résistances en traction	124	127
Module élastique E (GPa)	7,3	11,3

Le deuxième polyamide utilisé est le PA6. Il a été associé à des mats de fibres recyclées par thermocompression. Cependant, les résultats ont montré que les propriétés des composites élaborés sont grandement affectées par la qualité de fabrication de mats à orientation aléatoire. L'architecture du matériau joue un rôle important sur les propriétés mécaniques. En effet, le fait que les fibres soient à orientation aléatoire est l'origine de la variabilité des propriétés morphologiques et structurales des matériaux. Il est donc très important de bien concevoir le procédé de fabrication de mats à orientation aléatoire pour avoir des composites attractifs. Ceci est en cours d'étude dans le cadre de la thèse de Jlassi [Jlassi, En cours].

1.3 Traitement des composites à fibres de carbone par solvololyse

L'efficacité du procédé de solvololyse dépend des conditions opératoires et notamment la température, la pression, le temps de réaction, le choix de solvant et le type de réacteur.

1.3.1 Types de solvant

Le procédé de solvololyse requiert l'utilisation de solvants qui serviront à la fois à faciliter la réaction chimique et à solubiliser les intermédiaires organiques formés. Cependant, la réactivité des solvants vis-à-vis des polymères diffère et dépend de la structure chimique de ce polymère. De ce fait, la sélection d'un bon solvant est importante afin d'obtenir un bon rendement en produits.

Dans le cadre de ce rapport, on s'intéresse plutôt aux solvants à l'état sous- et supercritique. Les propriétés de ces différents solvants peuvent être contrôlées par les conditions opératoires (température, pression et temps de réaction) imposées au procédé. Dans la littérature, les alcools (méthanol, éthanol, propanol), l'acétone et l'eau supercritique ont été beaucoup utilisés.

Solvants supercritiques

Les alcools supercritiques se sont avérés des fluides efficaces puisqu'ils sont en général non-toxiques et faciles à mettre en œuvre. Par ailleurs, ils peuvent être recyclés par distillation [Salto, 1995]. Ils sont capables de dissoudre non seulement des produits organiques mais aussi des produits inorganiques [Baldwin and Hanley, 1998]. Les alcools supercritiques sont caractérisés par des basses pressions critiques ($P_c \simeq 4,0 - 6,0$ MPa) et une température critique entre 200 et 300°C ce qui leur permet d'être efficaces pour la dégradation chimique des matériaux polymères. Les points critiques (T et P) des alcools sont ainsi bien inférieurs à celui de l'eau comme montré dans le tableau 1.8, ce qui limite le coût de la mise en pression. Pintero-Hernanz *et al.* [Piñero-Hernanz *et al.*, 2008] ont étudié le traitement de composites à base d'époxy en utilisant le méthanol (MeOH), l'éthanol (EtOH), le 1-propanol (n-PrOH) et l'acétone (CH_3COCH_3) dans la gamme de températures allant de 300 à 450°C. L'impact de ces quatre solvants a été étudié. Le temps de réaction a été fixé à 15.5 min afin de comparer les évolutions de la réaction de décomposition de la résine pour chaque solvant. Il s'est avéré, comme présenté dans la figure 1.19, que l'acétone est le plus efficace aux températures plus basses (300°C) par rapport aux autres solvants avec un taux d'élimination de résine de 25,4 % en masse, 8,70 % obtenu par l'éthanol, 9,40 % par le 1-propanol et 7,60 % par le méthanol. Ce dernier a atteint un maximum de 60,2 % en masse à 450°C. A cette dernière température, les résultats obtenus par l'éthanol, le 1-propanol sont similaires à ceux obtenus par l'acétone, avec un maximum de conversion de 78,8 %. Le procédé implique la dissolution de la matrice polymérique dans le solvant. Par conséquent, le pouvoir de solvatation de chaque solvant est un paramètre important.

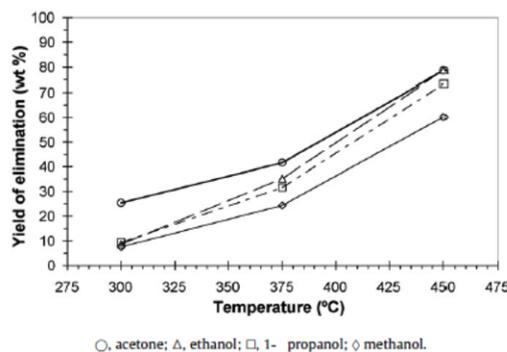


FIGURE 1.19 – Taux d'élimination de résine en fonction de la température [Piñero-Hernanz et al., 2008].

Eau sous- et supercritique

L'eau supercritique est obtenue lorsqu'elle est portée au-delà de sa température critique ($T_c = 374\text{ °C}$) et de sa pression critique ($P_c = 22,1\text{ MPa}$). Dans le domaine supercritique, ses propriétés physicochimiques changent [Kruse and Dinjus, 2007]. Elle est dans un état intermédiaire entre une phase liquide et une phase gazeuse. Le diagramme de phase de l'eau pure est représenté dans la figure 1.20.

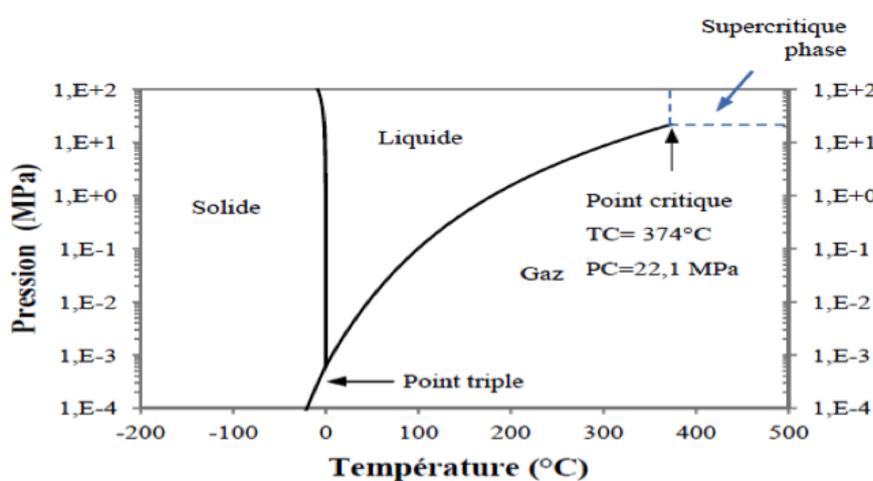


FIGURE 1.20 – Diagramme de phase de l'eau pure [Elliott et al., 2006]

Ce diagramme représente des équilibres diphasiques de la coexistence solide-liquide, liquide-gaz et solide-gaz. En dessous du point critique, le liquide et le gaz sont séparés par une courbe d'évaporation. La courbe liquide-vapeur admet un point limite appelé point critique ($T_c = 374\text{ °C}$, $P_c = 22,1\text{ MPa}$). Tout en s'approchant du point critique, les propriétés des deux phases (liquide et vapeur) se ressemblent de plus en plus. Au-dessus du point critique, on trouve une phase homogène appelée phase supercritique caractérisée par ses propriétés physiques et chimiques. Les propriétés principales de l'eau supercritique sont décrites ci-dessous. En résumé, l'eau supercritique est à la fois un solvant et un réactif, favorisant des réactions ioniques ou radicalaires en fonction des conditions de température et de pression. Elle présente une miscibilité complète avec les gaz (N_2 , O_2 , $CO_2 \dots$) et les composés organiques, favorisant ainsi certaines réactions comme l'oxydation. L'eau supercritique, contrairement à l'eau aux conditions ambiantes, précipite les sels.

Masse volumique de l'eau pure. La variation de la masse volumique calculée de l'eau pure en fonction de la température est représentée dans la figure 1.21.

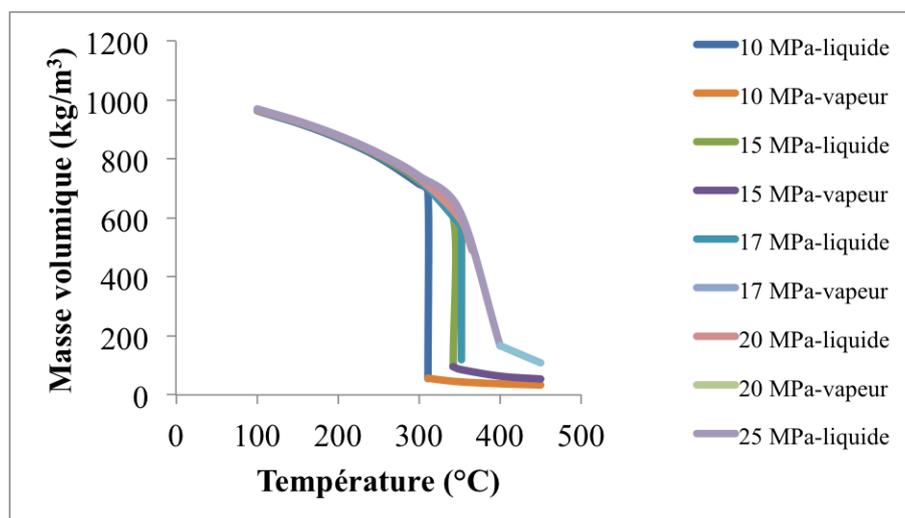


FIGURE 1.21 – Masse volumique en fonction de la température à diverses valeurs de la pression

Au voisinage du point critique, l'eau est en condition diphasique. La masse volumique correspond à la phase majoritaire. La courbe montre qu'à pression constante, la masse volumique diminue progressivement en fonction de la température et cette diminution devient brutale au voisinage du point critique. En effet, au voisinage du point critique, $T = 350^{\circ}\text{C}$ (10 et 15 MPa) et $T = 400^{\circ}\text{C}$ (10, 15, 17 et 20 MPa), la masse volumique représentée correspond à la phase majoritaire (vapeur). A température constante, la masse volumique augmente avec la pression. A $P = 10$ MPa et $P = 15$ MPa, le profil de l'évolution de la masse volumique est presque le même. A partir de 17 MPa, la masse volumique au voisinage du point critique augmente mais reste inchangée jusqu'à $P = 25$ MPa. L'effet le plus significatif est remarquable surtout au point critique. Dans le domaine supercritique, l'eau présente une masse volumique faible mais reste un bon solvant du fait de sa miscibilité totale avec les gaz et les composés organiques.

Conductivité thermique de l'eau pure. La variation de la conductivité thermique λ calculée de l'eau pure en fonction de la température est représentée dans la figure 1.22.

La conductivité thermique (λ) diminue progressivement en fonction de la température, puis chute brutalement au voisinage du point critique. Elle augmente en fonction de la pression. La conductivité thermique se situe à des valeurs intermédiaires entre celles de la vapeur ($0,025 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et de l'eau liquide ($0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). La conductivité thermique de l'eau supercritique est inférieure à celle de l'eau liquide ce qui indique que les échanges thermiques seront moins efficaces que dans l'eau ambiante.

Moment dipolaire. A l'état liquide, l'eau a un moment dipolaire non nul (1,85 D à 20°C) ce qui est dû à la structure électronique tétraédrique de la molécule. Ce moment dipolaire implique des interactions des molécules qui se traduisent par les liaisons hydrogène. Cependant, au voisinage et au-delà du point supercritique, le moment dipolaire diminue et pourtant la structure moléculaire reste inchangée. Pour cela, Boero *et al.* [Boero *et al.*, 2001] et Bushuev et Davletbaeva [Bushuev and Davletbaeva, 2004] ont expliqué ce changement de polarité du solvant par la formation de différents dimères et molécules en clusters au passage

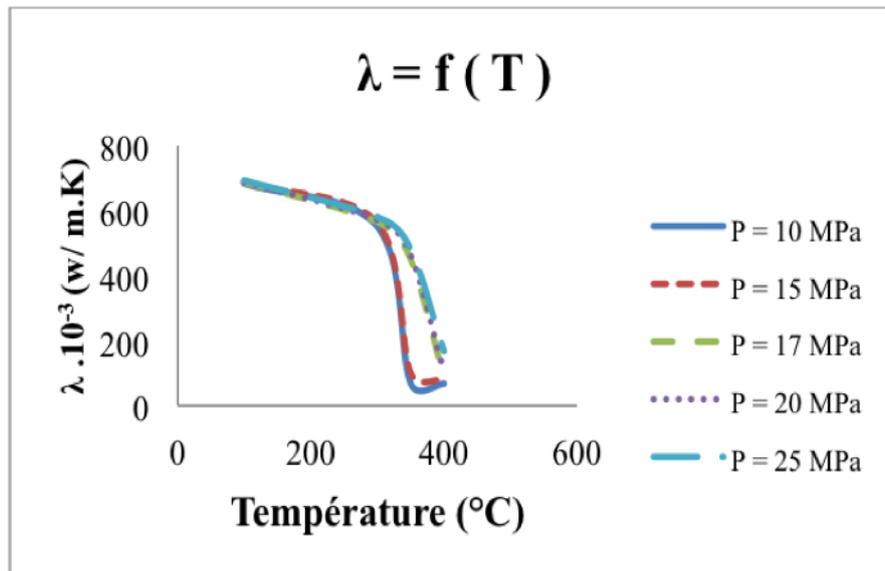


FIGURE 1.22 – Conductivité thermique en fonction de la température pour diverses valeurs de la pression

et au-delà du point critique. Ces dimères de moment dipolaire global nul augmentent à l'état supercritique. Ce qui confère à l'eau le caractère macroscopique apolaire.

Fréquence de collision. Pour qu'une réaction chimique se produise, les molécules des réactifs doivent entrer en collision et l'énergie dégagée par la collision doit être supérieure à l'énergie d'activation de la réaction pour que celle-ci ait lieu. Ce phénomène est lié directement à la vitesse de réaction. Plus la fréquence de collision augmente, plus la vitesse de réaction augmente. Elle dépend de plusieurs facteurs, à savoir la distance séparant les molécules, le mouvement des molécules (Diffusion, convection, migration), la concentration, etc.

Diffusion. La diffusion de la matière désigne le déplacement des molécules de façon à homogénéiser la concentration en tout point dans un système. Les coefficients de diffusion en phase gaz sont de l'ordre de 10^{-5} à $10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, alors qu'en phase liquide, ils sont inférieurs, de l'ordre de 10^{-10} à $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Puisque la phase supercritique est un état intermédiaire entre celui des gaz et celui des liquides, les fluides supercritiques présentent normalement des coefficients de diffusion compris entre 10^{-5} et $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La diffusivité est donc améliorée par rapport à un fluide liquide.

1.3.2 Comparaison entre les solvants (travail expérimental préliminaire)

Des études préliminaires [Chaabani et al., 2014] ont été réalisées afin d'étudier l'efficacité du solvant (Eau, éthanol et acétone) en réacteur batch. Des séries d'expériences ont été menées à $T = 350^\circ\text{C}$ et $P = 25 \text{ MPa}$ pour des temps de réaction de 0 à 120 min. 0min est le temps du début de l'expérience où le four atteint la température désirée. La décomposition de la résine à 0 min atteint 35 % de perte de masse en utilisant l'éthanol. Cette valeur est clairement supérieure aux pertes de masses sur le composite obtenues en utilisant de l'acétone (0,0021 %) et l'eau (2,2548 %). La différence de comportement entre l'éthanol et l'eau est très certainement due à des mécanismes différents puisque l'éthanol est en phase

supercritique dans ces conditions opératoires alors que l'eau se trouve dans le domaine sous critique. La différence entre l'éthanol et l'acétone peut être expliquée par les valeurs de constante diélectrique. En effet, l'éthanol a une constante diélectrique faible par rapport à l'acétone à 350°C. Les résultats semblent contradictoires avec ceux de Pinero *et al.* [Piñero-Hernanz *et al.*, 2008]. Néanmoins, la différence peut être expliquée par le fait que le temps nécessaire pour atteindre la température désirée est plus lent dans notre étude et donc plus fin que ceux utilisés par Pinero *et al.* [Piñero-Hernanz *et al.*, 2008]. Les mécanismes mis en jeu en utilisant l'éthanol ont une cinétique rapide. A partir de 15min, le taux de décomposition en utilisant l'eau et l'éthanol évolue de la même manière. L'acétone commence à être beaucoup plus réactive à partir de 45min. De point de vue de la réactivité de solvant, l'éthanol puis l'eau semble être plus efficace que l'acétone. Cependant, du point de vue écologique, la comparaison des trois solvants amène à conclure que l'eau est le solvant le plus respectueux de l'environnement et donc le plus adéquat. Par conséquent, c'est l'eau qui sera retenue au cours de ce travail de thèse.

1.3.3 Impact des conditions opératoires

Le tableau 1.11 présente la gamme de température, de pression et de temps de réaction de quelques études ([Liu *et al.*, 2012], [Oliveux *et al.*, 2012], [Piñero-Hernanz *et al.*, 2008], [Fromonteil *et al.*, 2000], [Park *et al.*, 2001], [Dai *et al.*, 2003], [Meng *et al.*, 2004], [Kronholm *et al.*, 2006], [Bai *et al.*, 2010]) présentées dans la littérature en utilisant l'eau comme solvant.

TABLE 1.11 – Conditions opératoires de quelques études menées avec de l'eau (Température, pression, temps de réaction).

Références	Résine	T (°C)	P (MPa)	t (min)	Type de réacteur
Liu <i>et al.</i> [71]	Époxy	315	9	30	Batch
Oliveux <i>et al.</i> [38]	Polyester	250-350	4,5-18	5-120	Batch
Pinero <i>et al.</i> [8]	Époxy	250-400	4-27	1-30	Batch
Fromonteil <i>et al.</i> [72]	Epoxy	200-410	24	0-60	Batch
Park <i>et al.</i> [73]	Styrène butadiène	300-450	13,5-17	20-60	Semi-continu
Dai <i>et al.</i> [74]	Polyol	380-430	22,2-36,7	10-90	Batch
Meng <i>et al.</i> [75]	Nylon6,6	430	28	30	Batch
Kronholm <i>et al.</i> [76]	Polystyrène	400	6,9-8,6	20	Batch
Bai <i>et al.</i> [77]	Epoxy	440	30	25-35	Batch

— T : Température

— P : Pression

— t : temps de réaction.

D'après le tableau 1.11, la gamme de température utilisée dans ce type de procédé est entre 200 et 450°C. Quant à la pression, quelques études ont été menées à basses pressions allant de 4 à 10 MPa et d'autres études à hautes pressions entre 22 et 36 MPa. L'ensemble des études, hormis celle de Park *et al.* [Park *et al.*, 2001], ont aussi été réalisées en mode discontinu en utilisant des réacteurs batch. La littérature s'intéressant aux procédés hydrothermaux au sens large a généralement mis en évidence que la température est le paramètre ayant l'impact le plus important sur les réactions mises en jeu. En effet, il est généralement observé que des réactions à basse température et pression ($T < 300^\circ\text{C}$ et $P < 20$ MPa) favorisent la liquéfaction [Barbier, 2010] tandis que les conditions supercritiques

sont recommandées pour la gazéification [Kruse, 2009]. Ces études [Barbier, 2010] and [Kruse, 2009] ont été menées avec des polymères complexes tels que la lignine, la cellulose ou des combinaisons de ces molécules modèles ou bien encore des biomasses réelles. Dans le domaine des résines plastiques renforcées, les polymères engagés sont de structure plus régulière et moins complexe que les polymères de la biomasse. Cependant, une analyse statistique de Pintero *et al.* [Piñero-Hernanz *et al.*, 2008] a été réalisée afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur le taux de conversion de la résine dans la gamme de température entre 200 et 374°C pour des pressions allant de 18 jusqu'à 40 MPa et pour des ratios masse de composites/volume d'eau allant de 0,02 à 0,11 g/ml. Les auteurs ont confirmé que les deux paramètres les plus impactants étaient la température et le temps de réaction. L'effet de la pression n'a pas été étudié. De manière surprenante, le ratio masse de polymère par rapport au volume d'eau dans le réacteur est un facteur peu impactant. Ceci indiquerait que l'eau est en grande concentration et que si elle agit comme réactif, la réaction n'est pas limitée par les phénomènes de transfert de matière. De ce fait, cette partie rassemble des éléments bibliographiques concernant l'impact de la température, de la pression et du temps de réaction sur la dégradation et la dépolymérisation des résines polymériques et plus particulièrement le PA6.

Impact de la température et du temps de réaction

Les études de Pintero *et al.* ([Piñero-Hernanz *et al.*, 2008]) et Liu *et al.* [Liu *et al.*, 2012]) ont été menées sur l'influence de la température et le temps de réaction sur le taux de dégradation de la résine au sein du composite. Les travaux de Pintero *et al.* ([Piñero-Hernanz *et al.*, 2008]) ont été réalisés dans un réacteur batch dans l'intervalle de température [250-400°C], pour des pressions variant de 4 à 28 MPa et pour des temps de réaction variant de 1 à 30min. La température paraît un paramètre très impactant étant donné que le taux d'élimination de résine augmente de 21,8 à 79,3 % en masse quand la température augmente de 250 à 400°C. Le temps de réaction paraît également impactant. En effet, à 250°C et 4,1 MPa, pour un temps de une minute, 13 % de la résine a été éliminée. En revanche, au bout de 30min, le taux de résine éliminé atteint 21,3 % en masse dans les mêmes conditions de température et de pression. Dans la plupart des études réalisées avec des composites à base de thermoplastiques ou de thermodurcissables, contenant des renforts en fibres de carbone ou en fibres de verre, la recherche de conditions opératoires adéquates pour récupérer les fibres a mis en évidence que la température et le temps de réaction sont les paramètres les plus influents. En effet, l'augmentation de la température impacte d'une part le type de réactions mises en jeu (ioniques ou radicalaires), influence l'état de l'eau (diphase ou monophasique) et la cinétique chimique est, elle aussi, impactée par la température au travers de la loi d'Arrhenius. La décomposition des résines plastiques thermodurcissables et thermoplastiques a été menée dans des gammes de température allant de 250 jusqu'à 450°C ([Piñero-Hernanz *et al.*, 2008], [Jiang *et al.*, 2009], [Okajima *et al.*, 2002], [Bai *et al.*, 2010]) la décomposition de la résine a été efficace (plus de 95 % de résine ont été éliminés tout en gardant des fibres des propriétés mécaniques proches de celles des fibres vierges).

Par ailleurs, le taux de dégradation de la résine, seul, n'est pas suffisant pour évaluer l'efficacité du procédé puisque ce sont les propriétés mécaniques des fibres qui définissent la voie de valorisation. Le temps de réaction a été aussi défini comme un paramètre important dans le procédé de solvolyse. En effet, lorsque le temps de réaction augmente, la résine éliminée dissoute peut réagir à l'intérieur de la phase liquide ou supercritique et donner lieu à des oligomères (dépôt de char sur les fibres) ou à des gaz. Les composés organiques dissous peuvent donc réagir lorsque le temps de réaction augmente : ils peuvent former des oligomères dans la phase homogène ou bien se redéposer sur les fibres. Dans le premier

cas, la valorisation de la résine est alors difficilement envisageable puisque les molécules ne seraient plus sous une forme monomérique. Dans le deuxième cas, la repolymérisation serait néfaste pour la qualité des fibres. Enfin, à plus hautes températures, la résine est en partie gazéifiée et les temps de réaction longs tendent à favoriser la formation de méthane en consommant l'hydrogène. Cependant, les fibres peuvent être touchées pour des temps de réaction longs.

Chen et al. [Chen et al., 2010] ont réalisé différentes expériences d'hydrolyse d'un résidu de PA6 seul afin de produire le caprolactame, monomère du PA6, en eau sous-critique pour des températures allant de 280°C à 330°C sous différentes pressions (6,4 à 12,8 MPa). L'acide phosphotungstique ($H_2PW_{12}O_{40}$) a été utilisé comme catalyseur. Le ratio PA6 : eau : catalyseur a été fixé à 1 :15 : 0,03 en masse. Le taux de dégradation du PA6 et le taux de production du caprolactame ont été augmentés avec la température. Cependant, les auteurs ont montré que le temps de réaction avait un effet sur la quantité de caprolactame. En effet, entre 70 et 80 min de réaction, cette quantité a légèrement diminué de 77,52 % à 75,32 % (voir figure 1.23) indiquant que le caprolactame a commencé à se dégrader en des produits secondaires. Par conséquent, le contrôle de la température et du temps de réaction est particulièrement important pour le procédé car les paramètres influencent directement le taux de caprolactame, produit recherché pour la valorisation de la résine.

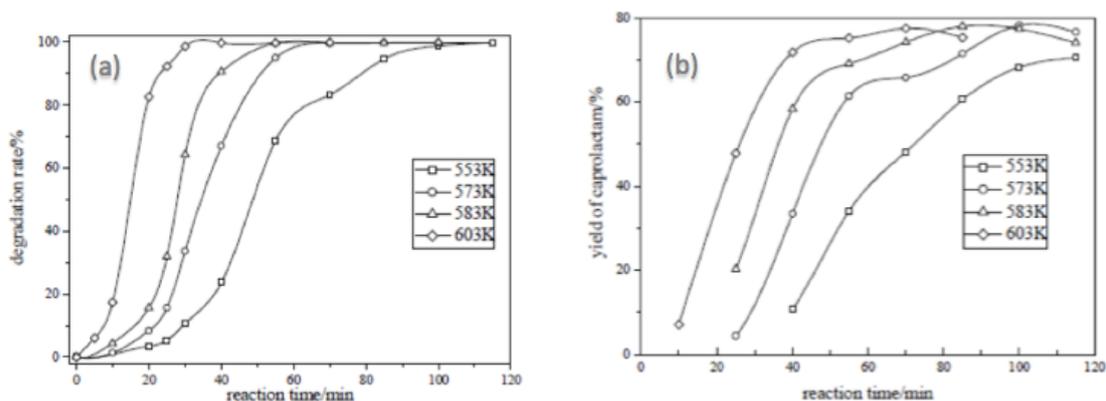


FIGURE 1.23 – Effet de la température sur le taux de dégradation du PA6 (a) et le taux de caprolactame (b) [Chen et al., 2010].

Impact de la Pression et du temps de réaction

Dans les conditions quasi critiques ou la température dépasse le point critique et la pression est en dessous de la pression critique, l'eau est diphasique (vapeur et liquide). Au-delà de la pression critique, l'eau est à l'état supercritique. Lu *et al.* [Lu et al., 2006] ont étudié l'influence des paramètres opératoires sur la gazéification de la biomasse. Ils ont travaillé à des températures supérieures à 600°C et à des pressions jusqu'à 30 MPa. L'effet de la pression a été évalué. Les résultats obtenus montrent que dans la phase liquide, le COT mesuré augmente avec la pression. L'influence de la pression peut être expliquée par le comportement de l'eau dans les régions quasi et supercritique. En effet, les propriétés de l'eau comme la densité, la constante diélectrique et le produit ionique augmentent avec la pression. De ce fait, les réactions d'hydrolyse (dissolution de la matière organique dans l'eau) sont favorisées. En effet, le taux d'hydrolyse dépend de la concentration des ions présents dans la solution. Quand la pression augmente, le taux des ions augmente, par

conséquent le taux d'hydrolyse augmente aussi. Un autre phénomène influence aussi le taux de conversion de la matière organique : la diffusion. Le coefficient de diffusion du soluté dépend de la viscosité du solvant. La viscosité du solvant à son tour dépend de la température et de la pression. En effet, la diffusion peut être entravée par ce qu'on appelle l'effet cage du solvant. L'effet cage empêche les réactions de type décomposition retenant le produit naissant dans la cage. Si les produits de décomposition restent encagés, il est probable qu'ils se recombinent et se régénèrent pour donner les réactifs. Ainsi, le taux de décomposition de la matière organique peut être influencé par la pression.

Iwaya *et al.* [Iwaya *et al.*, 2006] ont étudié la dépolymérisation hydrothermale du PA6 en caprolactame pour des pressions allant de 20 à 35 MPa et des températures allant de 300 à 400°C. Ils ont suivi le taux de caprolactame récupéré en supposant une réaction en deux étapes : la dépolymérisation du PA6 forme de l'acide aminocaproïque qui est ensuite décomposé en caprolactame. En condition sous-critique, le caprolactame apparaît en concentration significative (taux de récupération de 60 % minimum) au bout d'au moins 30 min et ce taux continue d'augmenter avec le temps de réaction (figure 1.24). Le taux de récupération du caprolactame est très peu sensible à la pression dans ces conditions. Par contre, aux conditions proches supercritiques (360 et 400°C), le taux de caprolactame augmente rapidement en fonction du temps de réaction durant les 10 premières minutes. Dans ces conditions, la cinétique de production du caprolactame est significativement plus rapide qu'en eau sous critique. Au-delà, la quantité de caprolactame diminue au cours du temps plus ou moins important notamment lors d'une augmentation de pression. Ceci indique que des réactions concurrentes de dégradation du caprolactame sont activées dans ces conditions de température et de pression. Aux conditions supercritiques (400°C), le taux de caprolactame reste constant pour une pression de 25 MPa mais diminue significativement pour des pressions plus élevées. Les mécanismes réactionnels engagés dans les différents milieux étudiés semblent donc différents et cette étude tend à montrer que les conditions les plus favorables pour obtenir le monomère du PA6 (83 % de taux de récupération) sont 400°C, 30 MPa, 10 min.

Par ailleurs, Chen *et al.* [Chen *et al.*, 2010] ont étudié le comportement thermochimique du PA6 et d'un résidu de PA6 récupéré après traitement hydrothermal (Température entre 280 et 330°C, pression entre 20 et 35 MPa, temps de réaction entre 10 et 120min). Ils ont ainsi pu calculer l'énergie d'activation de la décomposition du PA6 et ont trouvé 86,64 kJ/mol. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que le résidu formé commence à se dégrader thermiquement à partir de 250°C alors que le PA6 commence à se dégrader à 431°C. Les courbes de calorimétrie différentielle programmée (DSC) ont montré que la température de fusion du résidu est abaissée par rapport à celle du PA6 : 196°C au lieu de 221°C. Ceci indique clairement que la structure moléculaire du résidu est moins stabilisée énergétiquement que celle du PA6. La stabilité thermique du résidu a été nettement réduite ce qui implique que la structure chimique a été modifiée. Ces résultats montrent donc que ces conditions opératoires impactent fortement la chimie du résidu obtenu et retardent un début de dépolymérisation qui donne lieu au monomère caprolactame.

Impact du régime de fonctionnement du réacteur

Généralement, à l'échelle du laboratoire, les transformations chimiques sont réalisées dans des réacteurs discontinus. La majorité des travaux de la littérature dans la thématique de valorisation des résidus de polymères ([Goto, 2009], [Fromont *et al.*, 2000], [Park *et al.*, 2001], [Dai *et al.*, 2003], [Meng *et al.*, 2004], [Kronholm *et al.*, 2006]) ou de matériaux composites ([Meira Castro *et al.*, 2014], [Kouparitsas *et al.*, 2002], [Pimenta and Pinho, 2011], [Goodship, 2012], [Nahil and Williams, 2011]) par solvolysé ont été réalisés avec

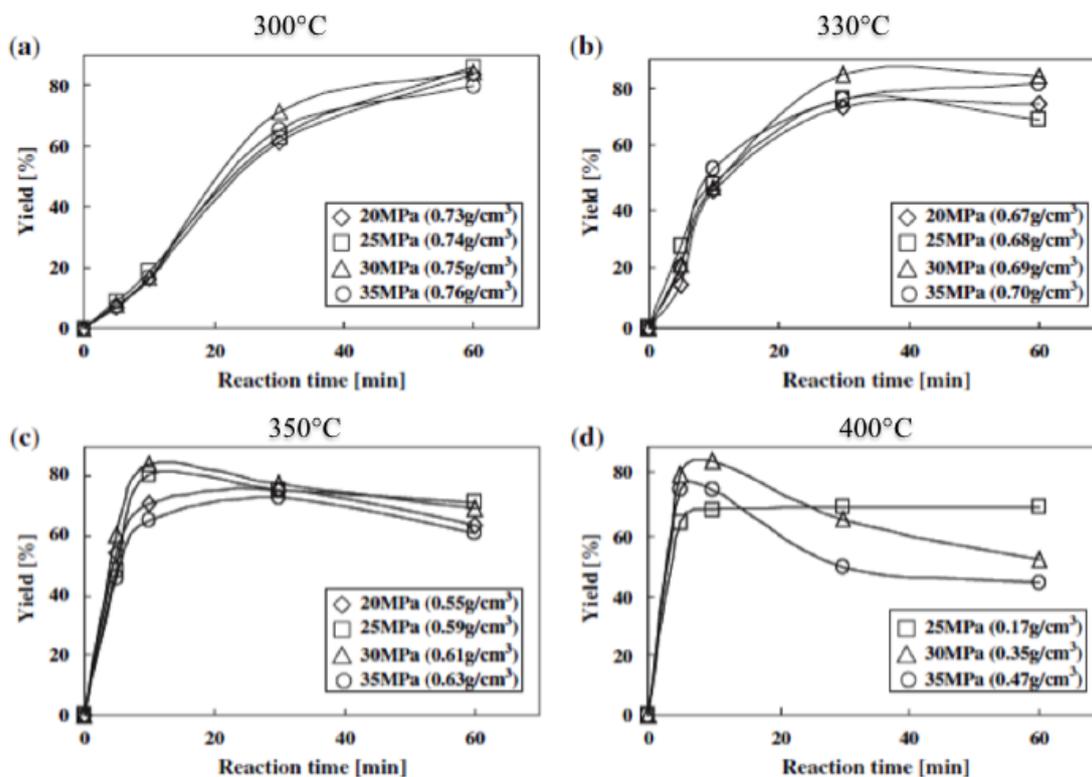


FIGURE 1.24 – Effet de la pression sur le taux de caprolactame à (a) 300°C, (b) 330°C, (c) 360°C, et (d) 400°C [Iwaya *et al.*, 2006].

des réacteurs batch. Néanmoins, quelques études ont comparé les résultats de conversion hydrothermale en réacteurs discontinus et semi-continus ([Meira Castro *et al.*, 2013], [Park *et al.*, 2001]). Récemment, Okajima *et al.* [Okajima *et al.*, 2014] ont étudié le recyclage de résidus de composites à base d'époxy à fibres de carbone en utilisant le méthanol supercritique dans des réacteurs discontinu et semi-continu. La résine a été complètement dégradée au bout de 90 min pour une température égale à 270°C, quel que soit le réacteur utilisé. Par conséquent, le temps de réaction nécessaire à la dégradation complète de la résine est identique pour ces deux types de réacteurs. Du point de vue propriétés mécaniques, la perte de résistance à la traction des fibres récupérées est évaluée à 2 % et 9 % en utilisant respectivement le procédé discontinu et semi-continu. Cette différence peut être considérée comme non significative à l'échelle industrielle. Cependant, l'analyse de la surface des fibres vierges sans agent d'ensimage et des fibres récupérées, par la spectroscopie photoémission de rayon X, a révélé des différences. Le taux des groupements hydroxyles des fibres recyclées a diminué de 2/3 par rapport au taux de groupements hydroxyles dans les fibres vierges pour les deux expériences en batch et en semi-continu. En revanche, les taux de groupements carboxyles et carbonyles des fibres recyclées ont largement augmenté après traitement dans le réacteur semi-continu. Ce qui indiquerait une réaction d'oxydation durant le procédé. Ceci n'est pas encore clairement expliqué dans la littérature. Par ailleurs, Jiang *et al.* [Jiang *et al.*, 2009] ont étudié la caractérisation des fibres de carbone récupérées après le traitement d'un composite à base de résine époxyde en utilisant le n-propanol supercritique dans un réacteur semi-continu. Ils ont étudié différents types de fibres : T600S, T700S et STS5631. Du point de vue des propriétés mécaniques, les fibres n'ont pas perdu plus de

2,9 % de leurs valeurs à l'état initial. Cette perte est considérée comme insignifiante. Par contre, la force interfaciale de l'une des fibres recyclées ($61,76 \pm 10,90$ MPa) a diminué par rapport à celle de la fibre vierge ($67,53 \pm 17,23$ MPa) pour le type de fibres T700S. Ceci peut être expliqué par la diminution de la quantité de groupements oxygénés, analysés par XPS, à la surface des fibres récupérées par rapport aux fibres vierges.

Impact du catalyseur

L'impact du catalyseur sur la décomposition de résine et les propriétés mécaniques des fibres récupérées ont été étudiés par Jiang *et al.* [Jiang *et al.*, 2010] et Pinero-Hernanz *et al.* ([Piñero-Hernanz *et al.*, 2008]. Les catalyseurs utilisés étaient des catalyseurs alcalins de type KOH. D'après Wan *et al.* [Wang *et al.*, 2014] les catalyseurs alcalins améliorent la cinétique de réaction de dépolymérisation notamment quand le mécanisme de dépolymérisation met en jeu des réactions de transésterification comme pour le polycarbonate ou le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET). Jiang *et al.* [Jiang *et al.*, 2010] ont étudié la décomposition d'une résine époxy (Éther diglycidyle du bisphénol A (DGEBA) dans l'isopropanol supercritique en absence et en présence de KOH. Il a été constaté que la température initiale de décomposition de la résine varie en fonction de la concentration de KOH. La présence de KOH permet de diminuer la température initiale de décomposition de la résine par 10-30°C. Il s'est avéré que KOH promeut la formation de cyclohexanol et cyclohexanone avec trois groupements méthyle (réaction Guerbert de l'isopropanol). Quant à Pinero-Hernanz *et al.* [Piñero-Hernanz *et al.*, 2008], ils ont réussi à améliorer le taux de décomposition de résine de 16,1 % en masse en utilisant 0,5 M de KOH à 400°C, 27 MPa pour un temps de réaction de 15,5min. Cependant, les fibres ont perdu entre 2 et 10 % de leur résistance à la traction par rapport aux fibres vierges. Iwaya *et al.* [Iwaya *et al.*, 2008] ont étudié la décomposition d'une résine polyester insaturé dans le diéthylèneglycol monoéthyléthère (DGMM) et l'alcool benzylique en présence de K_3PO_4 comme catalyseur dans des conditions de température entre 190 et 350°C pour un temps de réaction entre 1h et 8h. Il s'est avéré que la concentration de K_3PO_4 influence le taux de décomposition de la résine. Quand la concentration de K_3PO_4 augmente d'un facteur 2, le taux de décomposition augmente proportionnellement. par ailleurs, Chen *et al.* ([Chen *et al.*, 2010] ont utilisé l'acide phosphotungstique afin de décomposer la résine Polyamide 6 et produire son monomère le caprolactame à partir d'un déchet de PA6 en eau sous-critique. Il s'est avéré qu'en utilisant 3 % d'acide phosphotungstique, le taux de caprolactame est évalué à 77,96% contre 75,32 % au bout de 85min à 330°C. L'énergie d'activation apparente est évaluée de 77,38 kJ/mol moindre que l'énergie d'activation évaluée en absence du catalyseur (86,64 kJ/mol) dans la gamme de température (280-330°C). Le catalyseur favorise donc la décomposition du PA6 et la formation de son monomère (caprolactame). En outre, Boucard *et al.* [Boucard *et al.*, 2015] ont étudié l'utilisation de CeO_2 comme catalyseur pour convertir la liqueur noire en eau sous et supercritique. Les expériences ont été réalisées à 350°C et 450°C, 25 MPa pour 15 et 60min de temps de réaction. Il s'est avéré que le CeO_2 favorise la conversion de la liqueur noire. En effet, la présence du catalyseur permet de rendre les ions H^+ et O^{2-} plus actives et donc plus réactives vis à vis la matière organique. Ceci permet de décomposer rapidement la matière organique et limiter la formation de coke. Ils ont aussi constaté que le catalyseur améliore la production d'hydrogène. Quant à Yildiri *et al.* [Yildiri *et al.*, 2014], ils se sont intéressés à la gazéification (500°C, 24 MPa, 30min) de la phase liquide récupérée du procédé de solvololyse appliqué au composite à fibres de carbone. L'objectif est de transformer les produits provenant de la décomposition de la résine en dihydrogène et en méthane. Pour cela, ils ont utilisé du NaOH et du Ru/ Al_2O_3 comme catalyseurs. En présence du NaOH, 40% de la phase liquide a été transformée en

gaz dont 60 % en mol sont constitués de H_2 . Par contre, quasiment 80% de gaz ont été formé en présence de Ru/ Al_2O_3 dont 53,7 % en mol sont composés de CH_4 .

1.4 Cinétique chimique

La transformation chimique dépend des mécanismes réactionnels, de la thermodynamique de ces réactions ainsi que de leur vitesse de réaction. Cette vitesse dépend de plusieurs facteurs à savoir la concentration des réactifs, des conditions opératoires (notamment la température), de la présence ou pas d'un catalyseur, du mode de mise en contact des réactifs... Ce mode de mise en contact est très affecté par l'hydrodynamique de l'écoulement du fluide dans le réacteur mais aussi du nombre de phases. En effet, le transfert de matière à l'interface de deux phases peut également affecter la vitesse de la réaction.

1.4.1 Loi cinétique

La vitesse d'une réaction est toujours exprimée comme la variation de la quantité de matière dans le temps. L'écriture générale est dans l'équation (1.4).

$$v = \frac{1}{\nu_i} \times \frac{dC}{dt} \quad (1.4)$$

ν_i : le coefficient stoechiométrique (positif pour les produits, négatif pour les réactifs)

C_i : la concentration du constituant i. La vitesse est exprimée en mol/unité de volume/unité de temps.

La vitesse d'une réaction est une fonction d'état qui dépend de la composition locale instantanée de variables d'état telle que la température et la pression. Cette fonction est une propriété intrinsèque du système chimique. La détermination de cette fonction nécessite l'étude des mécanismes réactionnels. La vitesse de la réaction s'écrit généralement sous la forme de l'équation (1.5).

$$v = k(T, \dots) \times g(C_i) \quad (1.5)$$

$k(T)$: coefficient dépend notamment de la température ;

$g(C_i)$: fonction des quantités ou des concentrations des réactifs présents dans le milieu réactionnel.

Dans le cas d'une réaction simple, cette loi de vitesse est représentée par une loi empirique qui met en jeu les ordres partiels de réaction par rapport aux réactifs et aux produits et qui s'écrit sous la forme de l'équation (1.6)

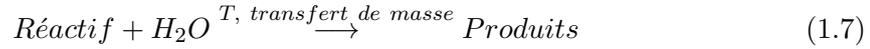
$$f(C_1, C_2, \dots) = \Pi_j \times C_j^{n_j} \quad (1.6)$$

n_j : l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'espèce A_j .

La loi cinétique est généralement utilisée pour décrire les résultats expérimentaux. Dans le cas des réactions simples (cinétique admettant un ordre global), la loi cinétique ainsi établie permet d'envisager des mécanismes réactionnels. Lorsque la réaction est complexe, la loi cinétique n'admet pas d'ordre global (elle n'est pas un polynôme) et la description du mécanisme réactionnel est plus complexe.

Réaction de pseudo-ordre 1

Prenons comme exemple la réaction d'hydrolyse de l'équation 1.7 :



La cinétique est décrite par l'équation (1.8).

$$\frac{-d[\text{réactif}]}{dt} = k \times [\text{réactif}]^\alpha \times [H_2O]^\beta \quad (1.8)$$

[réactif] : concentration du réactif ;

t : temps de réaction ;

k : constante de vitesse de réaction ;

α : ordre partiel par rapport au réactif ;

$[H_2O]$: concentration de H_2O ;

β : ordre partiel par rapport à H_2O .

Si on considère que H_2O est en excès, cette concentration va être très peu affectée dans le temps. La constante de vitesse est alors exprimée comme une constante de vitesse apparente.

$$\frac{-d[\text{réactif}]}{dt} = k_{app} \times [\text{réactif}]^\alpha \quad (1.9)$$

Supposons que la réaction est d'ordre 1. La loi de vitesse s'écrit selon l'équation (1.10).

$$\frac{-d[\text{réactif}]}{dt} = k_{app} \times [\text{réactif}] \quad (1.10)$$

$$\frac{d[\text{réactif}]_0}{[\text{réactif}]} = k_{app} \times dt \quad (1.11)$$

$$\ln\left(\frac{[\text{réactif}]_0}{[\text{réactif}]}\right) = k_{app} \times t \quad (1.12)$$

$[\text{réactif}]_0$: Concentration initiale du réactif ;

[réactif] : Concentration à l'instant t ;

k_{app} : constante de vitesse de réaction apparente ;

t : temps de réaction.

De manière générale, la constante de vitesse de réaction est supposée ne dépendre que de la température. Elle est alors décrite selon la loi d'Arrhenius et dépend donc de l'énergie d'activation.

Energie d'activation

L'énergie d'activation est l'énergie minimale nécessaire à la réaction. La constante de vitesse k obéit généralement à la loi d'Arrhenius qui est décrite selon l'équation (1.14) :

$$k = k_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.13)$$

k : constante de vitesse de réaction ;

E_a : énergie d'activation ;

k_0 : facteur pré exponentiel ;

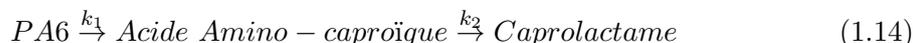
T : température ;

R : constante des gaz parfait.

L'énergie d'activation E_a et le facteur pré exponentiel k_0 sont caractéristiques d'une réaction donnée. En particulier, pour des conditions différentes de solvant ou de pression, ces paramètres peuvent être impactés.

1.4.2 Etude cinétique de la conversion hydrothermale du PA6

Chen *et al.* [Chen et al., 2010] ont étudié la cinétique de réaction de la décomposition du PA6 en caprolactame en conditions sous-critique entre 280 et 330°C avec ou sans catalyseur (hétéropolyacide). Ils ont supposé une réaction de pseudo-ordre 1 et ont déterminé que la valeur de la constante de vitesse apparente se situait entre 0,0289 et 0,1355 min^{-1} en l'absence de catalyseur et entre 0,0485 et 0,2003 min^{-1} en présence de catalyseur. Dans cette gamme de conditions opératoires, la constante de vitesse de réaction est environ 1,5 fois plus élevée en présence de catalyseur. Cette étude cinétique à différentes températures a permis d'évaluer la valeur de l'énergie d'activation : 86,64 kJ/mol sans catalyseur et 77,38 kJ/mol avec catalyseur. L'action du catalyseur permet de diminuer l'énergie d'activation (-10 %) et d'accélérer la vitesse de conversion du PA6. Par ailleurs, Iwaya *et al.* [Iwaya et al., 2006] avaient supposé que la réaction de dégradation se déroulait en deux étapes décrites par l'équation (1.14).



L'énergie d'activation de la première étape a été évaluée à 97,1 kJ/mol entre 300 et 360°C et à 5,4 kJ/mol entre 360 et 400°C. Cette première étape ne peut pas être considérée comme une étape élémentaire car elle nécessite d'isoler chaque motif monomérique en réalisant une attaque de part et d'autre du motif. Alors, si la réaction de dégradation du PA6 en acide amino-caproïque est nettement accélérée en conditions d'eau supercritique (+94 %), ceci est sûrement dû à la réactivité de l'eau dans ces conditions et aux étapes élémentaires qui doivent être différentes. Il a été reporté par Lechvik *et al.* [Lechvik et al., 1999] que l'énergie d'activation déterminée suite à la dégradation thermique du PA6 peut atteindre 220 kJ/mol. Les valeurs d'énergie d'activation trouvées par Iwaya *et al.* [Iwaya et al., 2006] citées précédemment, prouvent que la décomposition du nylon 6 dans l'eau sous-critique et supercritique est une voie compétitive par rapport à la décomposition thermique du nylon 6. Par ailleurs, Pinero Hernanz *et al.* [Piñero-Hernanz et al., 2008] ont traité un composite à base de résine époxyde dans le domaine de température [250 - 400°C] et de pression [4,0-27,0 MPa] pour des temps de réaction allant de 1 à 30 min. Ils ont supposé une réaction d'ordre 2. Par la suite, ils ont pu déterminer les constantes de vitesses relatives à chaque température qui valent 0,006, 0,023 et 0,039 $g^{-1} \text{min}^{-1}$ respectivement à 250, 300 et 400°C. L'énergie d'activation vaut 35,50 kJ/mol.

1.5 Mécanismes réactionnels

Comme expliqué précédemment, la solvolysse est une réaction intervenant entre le réactif et le solvant. Les mécanismes réactionnels complets sont parfois complexes et donc leur

établissement requiert de nombreuses campagnes expérimentales et des moyens analytiques adaptés. L'étude de la cinétique de réaction et notamment la vitesse de réaction permet d'appréhender des mécanismes réactionnels en identifiant certains intermédiaires réactionnels. Une étude mécanistique requiert alors d'identifier les intermédiaires réactionnels principaux afin de proposer des schémas réactionnels permettant de générer ces intermédiaires. Dans le cas de la dépolymérisation du PA6, la connaissance du mécanisme de synthèse du PA6 (réaction inverse) permet d'envisager, par rétro synthèse, certains intermédiaires réactionnels.

1.5.1 Mécanisme de réaction de la synthèse du PA6

Différentes voies de synthèse ont été proposées. Cependant, la principale approche, utilisée à l'échelle industrielle, suppose que le PA6, acyclique, est obtenu par polymérisation de son monomère correspondant (caprolactame, monomère cyclique) en présence d'une faible quantité d'eau. Cette réaction de polymérisation se fait à environ 260°C [Fariaguilar et al., 2014]. D'un point de vue mécanistique, la réaction de polymérisation par ouverture de cycle du caprolactame se déroule comme présenté dans les figures 1.25 et 1.26, en deux étapes principales.

La première étape consiste à transformer le caprolactame en acide aminocaproïque par ouverture de cycle de le caprolactame par l'attaque de l'eau sur la fonction amide. Cette première étape est considérée comme l'initiation de la branche polymérique. Cette étape correspond à la consommation d'une mole d'eau pour une mole de caprolactame. La deuxième étape consiste à propager le polymère (formation du PA6) au travers de la réaction entre le caprolactame cyclique et l'acide aminocaproïque qui se déroule de proche en proche. Les mécanismes réactionnels ont été détaillés par Samyn dans le cadre de sa thèse [Samyn, 2007] et sont résumés dans cette section.

1^{ère} étape : formation de l'acide aminocaproïque par ouverture du cycle du caprolactame par action de l'eau. La figure 1.25 illustre la première étape d'initiation. Les atomes d'hydrogène contenus dans l'eau viennent protoner la fonction carbonyle du caprolactame et former des ions hydroxyles. Ces derniers réalisent une attaque nucléophile sur le carbocation ce qui aboutit à la formation d'un diol instable. Par réarrangements électroniques, ce diol évolue vers une chaîne linéaire correspondant à l'acide aminocaproïque.

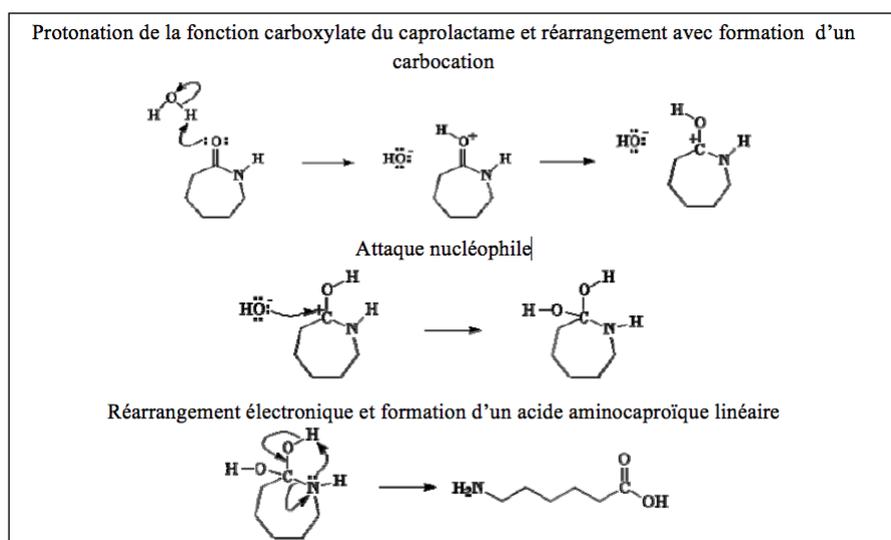


FIGURE 1.25 – Ouverture du cycle du caprolactame par l'eau [Samyn, 2007].

2^{ème} étape : formation du PA6 par ouverture du cycle du caprolactame et réaction avec l'acide aminocaproïque (propagation) Cette deuxième étape est schématisée à la figure 1.26. L'acide aminocaproïque réagit avec le caprolactame. Un des doublets de l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle du caprolactame attaque l'atome d'hydrogène de la fonction acide de l'acide aminocaproïque afin de donner un carbocation après réarrangements électroniques. Ce dernier réagit avec la fonction amine de l'acide aminocaproïque pour donner lieu à un ion ammonium. Le cycle du caprolactame s'ouvre par transfert de proton et réarrangement électronique, puis l'espèce formée subit un nouveau réarrangement pour aboutir à la formation d'une terminaison de type acide aminocaproïque. Ensuite, la réaction se propage de proche en proche pour former un oligomère puis un polymère.

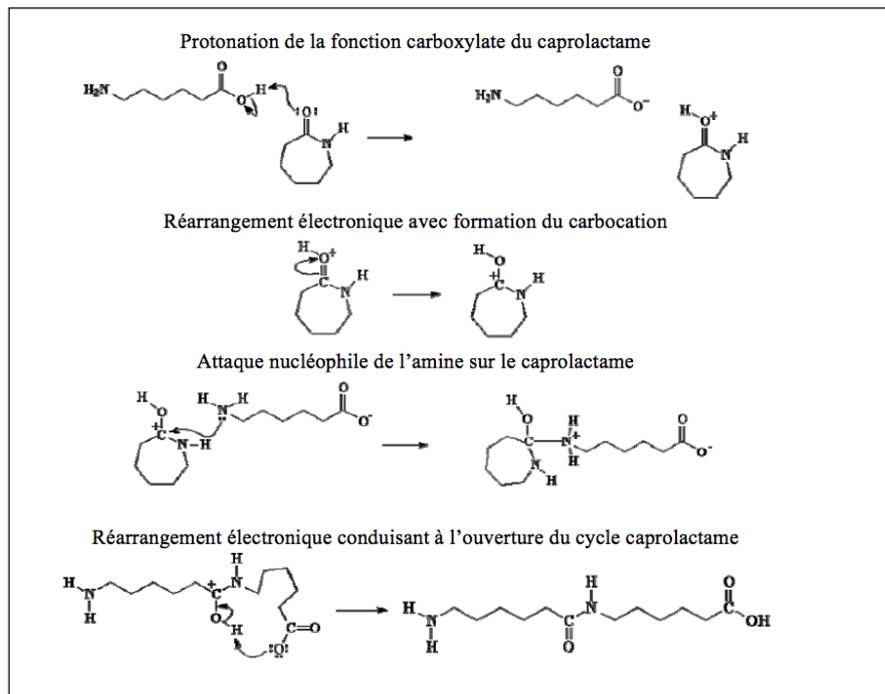


FIGURE 1.26 – Ouverture du cycle caprolactame par l'acide aminocaproïque [Samyn, 2007].

1.5.2 Mécanisme de réaction de la dépolymérisation du PA6 : voie inverse

Chen *et al.* [Chen *et al.*, 2010] ont étudié la dépolymérisation catalytique et la cinétique du PA6 en utilisant l'hétéropolyacide phosphotungstique (HPA) comme catalyseur. Ce dernier s'avère efficace pour accélérer la réaction de dépolymérisation du fait de sa forte acidité, une stabilité hydrothermale importante et une faible corrosion vis-à-vis des métaux ([Arslan-Alaton and Ferry, 2002], [Mizuno and Misono, 2008]). De plus, il peut être recyclé. Le mécanisme de réaction est illustré dans la figure 1.27.

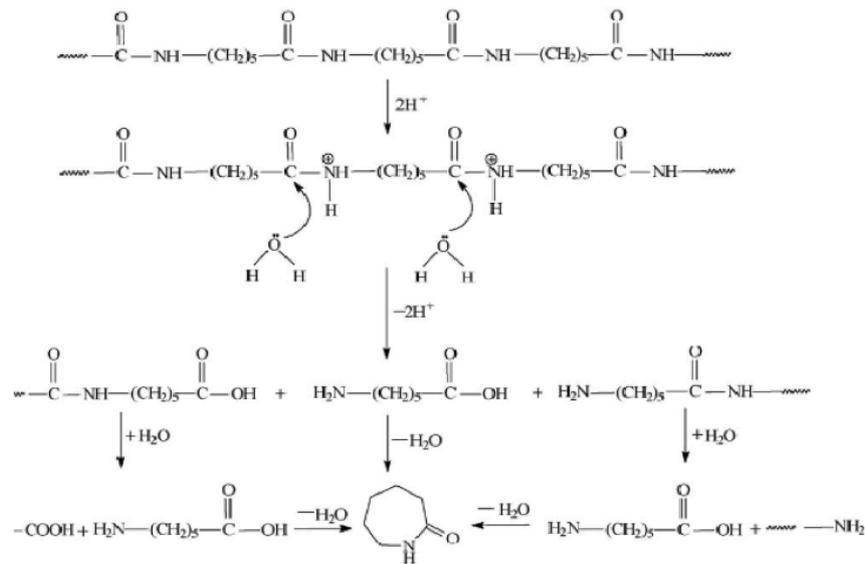


FIGURE 1.27 – Mécanisme de dégradation hydrothermale de PA6 [Chen et al., 2010].

La dégradation du PA6 est initiée au niveau de la liaison carbone-azote. En effet, la dissociation de l'eau forme des ions H^+ qui vont réagir avec les liaisons amide (acyle-amine) formant ainsi des atomes d'azote chargés positivement (fonction ammonium). Ces centres chargés positivement affaiblissent alors l'atome de carbone de la liaison amide qui peut ainsi être hydroxylé (augmentation de la densité de charge partielle positive sur le carbone de la fonction acyle par effet inductif positif de l'azote de la fonction ammonium, créant ainsi un site électriquement déficitaire favorable à une attaque nucléophile de l'ion hydroxyle). Le groupement carbonyle est ainsi transformé en groupement acide carboxylique, l'intermédiaire réactionnel ainsi formé, instable, se stabilisant en provoquant la rupture de la liaison C-N. Les fonctions chimiques de terminaison sont donc l'amine et l'acide carboxylique de part et d'autre de la molécule. La molécule résultante (motif élémentaire) est l'acide 6-aminocaproïque. Enfin, l'acide aminocaproïque peut se déshydrater et se cycliser par une réaction SN_i pour produire le caprolactame.

Conclusion du premier chapitre

Ce travail préliminaire a permis de définir tout d'abord les matériaux composites et l'importance de la valorisation du renfort qui pourrait être récupéré à partir d'un matériau rebut de fabrication ou en fin de vie. Les procédés de recyclage envisagés dans cet état de l'art sont divers, mais deux d'entre eux portent de plus en plus l'attention des chercheurs et des industriels du domaine des composites à base de résine plastique renforcée de fibres de carbone : la vapo-thermolyse et la solvololyse. La solvololyse, en particulier en eau aux conditions sous et supercritiques, a été plus particulièrement développée dans ce chapitre car c'est le procédé de traitement choisi pour le déroulement de cette étude. En effet, un premier objectif repose sur la compréhension du procédé de solvololyse pour isoler la fibre de carbone du composite, et ainsi permettre sa réutilisation dans de nouveaux composites. L'efficacité du procédé est basée principalement sur le taux d'élimination de la résine, ainsi que sur la caractérisation du procédé batch. D'un point de vue technique, les réacteurs continus permettent une chauffe rapide qui évite des réactions intermédiaires pendant cette phase de chauffe. Mais cette technologie ne semble pas encore adaptée au traitement de fibres longues. Le mode de fonctionnement des réacteurs batch permet de maintenir des fibres longues mais le développement de cette technologie à l'échelle industrielle requiert de limiter au maximum les phénomènes de transfert de matière interphasiques pour accéder à des ratios élevés de masse de composite par rapport au volume d'eau nécessaire. De ce fait, il est important d'étudier les ratios de masse de composite par rapport au volume d'eau. Pour cette étude, un composite PA6 renforcé de fibres de carbone a été choisi, référant ainsi à un polymère thermoplastique (dont l'utilisation est croissante dans l'industrie). Une étude paramétrique basée sur la variation des conditions opératoires a été réalisée pour identifier l'influence de la température, du temps de réaction et de la pression sur l'efficacité de la conversion hydrothermale de la résine PA6. La réutilisation de la fibre de carbone est conditionnée par ses propriétés mécaniques. Comme le montre l'étude bibliographique, ces propriétés dépendent évidemment de la présence de la résine en surface, mais surtout de la non modification de la structure de la fibre pendant le procédé de traitement. Ainsi, le manuscrit va s'attacher à mieux comprendre l'évolution des propriétés mécaniques. Enfin, le développement du procédé nécessite une bonne compréhension des processus, et cette étude bibliographique indique que les schémas réactionnels ne sont pas forcément bien développés. L'établissement des schémas réactionnels est couplé à une étude de la cinétique de conversion de la résine dans des conditions d'eau sous et supercritique. La résine décomposée sera très certainement récupérée sous forme de gaz (valorisables ou non), ou en phase liquide sous forme de monomères, ce qui permettrait une valorisation de la résine en plus de la valorisation de la fibre de carbone.

Chapitre 2

Procédés, matériaux utilisés et méthodes de caractérisation

Sommaire

2.1	Schéma résumé des matériaux et méthodes utilisées	55
2.2	Procédé de solvolysé	55
2.2.1	Principe du procédé de solvolysé	55
2.2.2	Réacteurs : mini-autoclaves	56
2.2.3	Procédure expérimentale	56
2.2.4	Conditions opératoires	58
2.3	Caractérisation normée du composite à base de PA6	58
2.4	Caractérisations de la phase solide	60
2.4.1	Analyse élémentaire : CHNS	60
2.4.2	Analyse morphologique et chimique : MEBE et EDS	60
2.4.3	Analyse chimique : spectroscopie RAMAN	62
2.4.4	Analyse chimique : spectroscopie IRTF	63
2.4.5	Analyse physico-chimique : DRX	64
2.4.6	Propriétés mécaniques : essais de traction	65
2.5	Caractérisations de la phase liquide	67
2.5.1	Analyse chimique du carbone total : COT-mètre	67
2.5.2	Analyse chimique des minéraux : ICP-OES	69
2.5.3	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse : GC-MS	70
2.5.4	Chromatographie d'Exclusion Stérique : CES	71
2.6	Caractérisation de la phase gazeuse	72

Introduction du deuxième chapitre

Ce chapitre comporte tout d'abord un schéma bloc qui représente tous les matériaux, le procédé de solvololyse utilisé au cours de cette étude et les outils analytiques utilisés pour caractériser le composite, les fibres récupérées, les phases liquides (homogènes ou hétérogènes) et gazeuses issues de la transformation chimique. Les techniques et outils utilisés à Sendai au Japon seront aussi décrits. Chaque partie de ce schéma est ensuite détaillée.

La première partie est consacrée au procédé, la procédure expérimentale et les conditions opératoires notamment la température, la pression, le temps de réaction et le ratio (masse composite/volume d'eau). Le choix des conditions opératoires permet d'étudier les régions sous- et supercritique autour du point critique de l'eau. Les réactions de solvololyse sont réalisées en mode discontinu dans des mini-autoclaves de 5 mL.

La deuxième partie porte sur la méthode d'oxydation en voie humide appliquée au composite à base de PA6. Cette procédure normée (EN 2564 : 1998) permet de déterminer la teneur en fibres et en résine au sein du composite. Elle a été aussi et exclusivement appliquée aux fibres récupérées du procédé de solvololyse afin de déterminer la masse de résine restante déposée à la surface.

La troisième partie regroupe les techniques d'analyse permettant de caractériser le composite (rebut de fabrication), les fibres vierges, un modèle de résine isolée et les différentes phases récupérées après traitement de solvololyse (solide, liquide et gaz) vont être présentées. En outre, les équations utilisées pour évaluer l'efficacité du procédé et celles utilisées pour évaluer la qualité des fibres vierges et des fibres récupérées seront aussi exposées.

2.1 Schéma résumé des matériaux et méthodes utilisées

Huits méthodes d'analyse ont été utilisées pour caractériser d'une part, la matière première et d'autre part, les sortants du procédé. La figure 2.1 présente un schéma du protocole d'analyse appliqué à chaque matériau.

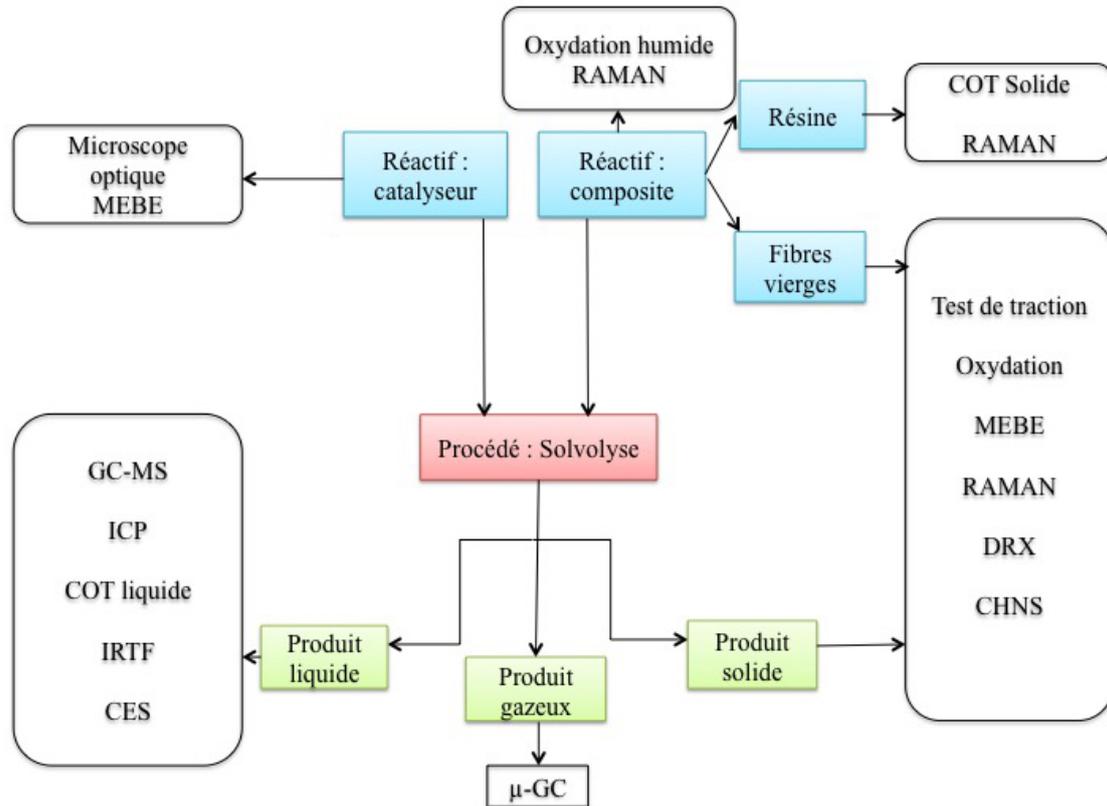


FIGURE 2.1 – Protocole d'analyse

2.2 Procédé de solvolyse

Dans cette partie, l'accent est mis principalement sur le procédé de solvolyse, détaillant le principe et les conditions opératoires utilisées.

2.2.1 Principe du procédé de solvolyse

Le procédé de solvolyse repose sur la réaction entre le solvant (eau, alcool ou acétone) et la résine polymérique (PA6 dans cette étude). Les réactions sont menées en procédé batch dans lequel le composite est mis en contact avec de l'eau. Le réacteur est ensuite chauffé pour atteindre un couple de température et pression régissant l'état de l'eau dans le système (équilibre liquide/vapeur ou phase supercritique). La réaction est maintenue en température au cours du temps puis le réacteur est refroidi. A la fin de la réaction, la phase solide, idéalement constituée de fibres de carbone dépourvues de résine et les phases aqueuses et gazeuses sont récupérées. La composition de ces deux dernières phases dépend des mécanismes réactionnels impliqués dans la dégradation de la résine. La figure 2.2 résume le procédé mis en œuvre.

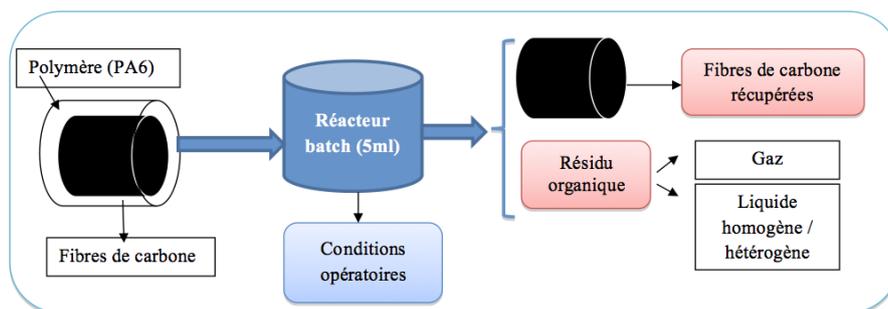


FIGURE 2.2 – Principe du procédé

2.2.2 Réacteurs : mini-autoclaves

Dans cette étude, les réacteurs utilisés présentent un volume de 5 mL. Ils présentent l’avantage d’être simples d’utilisation, robustes et maniables. Cependant, la technologie utilisée ne permet de contrôler ni la température, ni la pression à l’intérieur de l’autoclave. Ces paramètres sont contrôlés indirectement (description dans la procédure expérimentale dans le paragraphe suivant). Les mini-réacteurs ont la forme de cylindres creux en inox (316Ti). Ils se composent de deux parties : un “corps” et un “chapeau”. Entre les deux parties, un joint en cuivre est utilisé pour assurer l’étanchéité.

Les réacteurs utilisés à Albi peuvent supporter des températures jusqu’à 600°C et une pression de 30 MPa. Les réacteurs utilisés à Sendai sont conçus pour atteindre une température maximale de 500°C et une pression de 30 MPa.

2.2.3 Procédure expérimentale

Les expériences dans les mini-autoclaves comprennent plusieurs étapes :

- Le remplissage : composite + solvant ;
- La chauffe : dans un four ;
- Le déroulement de la réaction : plateau en température ;
- Le refroidissement ;
- L’ouverture et la récupération des phases.

Le mini-réacteur de 5 mL est chargé de composite (environ 0,1-0,2 g dont la masse est mesurée à l’aide d’une balance de précision) et du volume d’eau ultrapure. La masse d’eau nécessaire est calculée à partir de la masse volumique de l’eau pure aux conditions de la réaction (température et pression) et le volume de l’autoclave (équation (2.2)). La masse volumique est elle-même calculée avec le logiciel Water & Steam fourni par Springer et vérifiée par la base de données de NIST (National Institute of Standards and Technology). Les mini-réacteurs chargés sont ensuite fermés de manière étanche au moyen d’une clé dynamométrique d’un couple de 120 Nm .

$$m_{eau} = \rho (T, P) \times V_{autoclave} \quad (2.1)$$

Les autoclaves ainsi fermés sont placés dans un four préalablement chauffé à la température de réaction cible. Les expériences sont menées en plaçant 2 à 3 autoclaves simultanément dans le four, afin de vérifier la répétabilité des résultats. Au cours de cette étude, trois fours ont été utilisés. Pour Albi, le four à moufle (Nabertherm, L5/11/P320) et le four d’un chromatographe en phase gazeuse ont été utilisés. Le four Nabertherm permet

de réaliser des études à des températures élevées ($< 1000^{\circ}\text{C}$). Cependant le temps de mise en température est considéré comme long (5 à 10 min). Le four chromatographe ne peut technologiquement pas permettre de travailler au-delà de 350°C mais la vitesse de chauffe est considérée comme rapide (1 à 3 min). Pour Sendai, un four Akico a été utilisé et permet de travailler jusqu'à 500°C . Cependant le temps de mise en température dans le réacteur est d'environ 10 min. La figure 2.3 montre le profil de température en fonction du temps.

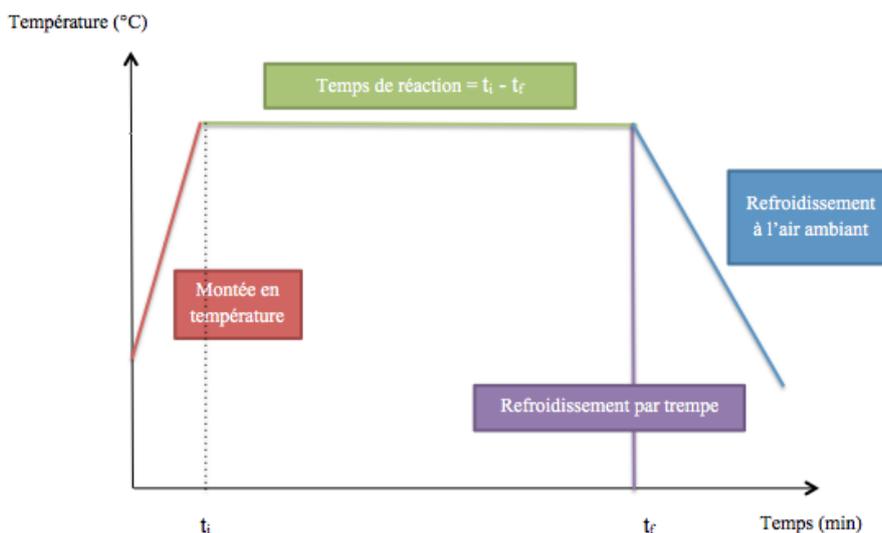


FIGURE 2.3 – Profil de température en fonction du temps dans le réacteur

t_i : temps initial ($t_i = 0\text{min}$) ; t_f : temps final.

Lorsque la température cible est atteinte au niveau du four, le temps de réaction peut être comptabilisé. A la fin du plateau en température, le réacteur est refroidi sous un flux d'air qui nécessite environ 30 min ou par tremp dans l'eau/glacé. Pour l'ensemble des réacteurs utilisés à Albi, les réacteurs sont ensuite placés dans le système permettant la récupération de la phase gazeuse qui est d'abord inerté à l'azote, l'autoclave est alors ouvert afin de libérer le gaz (par le trou percé dans le chapeau situé au niveau du pas de vis) dans le volume de circuit. La suppression est mesurée à l'aide d'un manomètre pour un volume total de circuit égal à 29,32 mL. Le nombre de mole de gaz produit peut être calculé en utilisant cette suppression et le volume du système (équation (2.2)).

$$n_{total}^{gaz} = \frac{P \times V}{R \times T} \quad (2.2)$$

n_{total}^{gaz} : Nombre de mole de gaz total (mol) ;
 P : suppression (Pa) ;
 V : volume du système à Albi (29,32 mL) ;
 R : constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ;
 T : température ambiante (298 K).

Le système d'ouverture des réacteurs utilisés à Sendai est le même. Cependant, il n'est pas muni d'un manomètre. Afin de mesurer le gaz, un chapeau spécifique est placé en haut du corps du réacteur. Le gaz récupéré est dilué dans l'azote et recueilli dans un sac de prélèvement pour être ensuite analysé par micro-GC. Les phases liquides et solides sont séparées pour être ensuite analysées.

2.2.4 Conditions opératoires

Pour rappel, notre étude porte sur le procédé de solvolysse appliqué aux composites monolytiques à base de PA6. La masse du composite est pesée exactement environ entre 0,1 et 0,2 g. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 2.1

TABLE 2.1 – Conditions opératoires.

T (°C); P (MPa)	t (min)	État de l'eau	Volume d'eau (ml)	Ratio (eau/composite)	$\tau_{catalyseur}$ (%)
350°C; 10-15-17-20-25 MPa	15-30-45-60-90-120	vapeur/liquide	3,13	15,7-31,3	0-3
400°C; 25 MPa	15-30-45-60-90-120	supercritique	0,82	4,1-8,2	0-3
280-350°C; 25 MPa	15-30-45-60-90-120	liquide	3,89-3,13	38,9-31,3	0-3
380-600°C; 25 MPa	1-3-5-10-15	supercritique	0,35-2,25	3,5-22,5	-

L'efficacité du procédé est évaluée en se basant sur le taux de décomposition de résine selon les équations (2.3) et (2.4).

En absence du catalyseur :

$$\tau = \left(\frac{m_i - m_f}{m_r} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

En présence du catalyseur :

$$\tau = \left(\frac{m_i - m_f + m_c}{m_r} \right) \times 100 \quad (2.4)$$

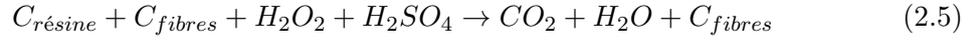
τ : taux de décomposition (%);
 m_i : masse de composite initiale;
 m_f : masse de composite finale;
 m_c : masse de catalyseur;
 m_r : masse de résine dans le composite initial.

La m_c restante déposée à la surface des fibres a été déterminée par ICP après avoir appliqué une procédure normée de minéralisation (FN EN ISO 16967 Mai 2015).

2.3 Caractérisation normée du composite à base de PA6

De manière normée, les composites sont analysés pour déterminer la masse de résine et la masse de renfort dans le composite. De ces résultats découlent aussi les taux d'occupation volumique de la résine et du renfort. Pour accéder à ces données, le composite est traité selon une oxydation en voie humide qui s'apparente à une procédure d'attaque acide (EN 2564 :1998). Le principe repose sur l'oxydation quasi-totale de la matrice plastique en milieu oxydant et acide. La mesure des masses avant et après réaction permet de déterminer la fraction massique de renfort et de résine. Cette procédure suppose d'une part que l'oxydation est efficace vis-à-vis de la résine et d'autre part que les conditions oxydantes ne

sont pas suffisamment sévères pour dégrader les fibres de carbone. Cette réaction est menée en présence d'acide sulfurique (96 %) et de peroxyde d'hydrogène (30 %). Les expériences ont été réalisées à 160 °C (température d'ébullition de l'acide sulfurique sous vide). L'eau oxygénée est ajoutée goutte à goutte pour contrôler l'échauffement du milieu. L'équation (2.5) représente la réaction d'oxydation.



$C_{résine}$: teneur massique de carbone dans la résine (%);

C_{fibres} : teneur massique de carbone dans les fibres (%)

Cette méthode est adaptée au composite utilisé dans cette étude. Les conditions opératoires permettent de dégrader l'intégralité de la résine de PA6 et les fibres de carbone ne sont pas attaquées. La résine est oxydée principalement en CO_2 qui est dégagé du milieu acide et qui n'est pas récupéré au cours de la réaction. Cette méthode permet seulement d'accéder aux fractions massiques de la résine et du renfort et ces valeurs expérimentales peuvent alors être comparées aux données constructeur. Il est important de noter que les composites utilisés au cours de ce travail sont des rebuts de fabrication, qui sont prélevés pendant le régime transitoire du procédé de fabrication. Les taux de résine peuvent alors différer de manière significative par rapport aux données du constructeur. Cette méthode de dégradation de la résine est appliquée au composite initial, et peut être aussi envisagée dans le cas des fibres récupérées après traitement hydrothermal pour évaluer la quantité de résine restante.

Comme indiqué précédemment, l'objectif est de déterminer la teneur massique en fibre et en résine dans le composite initial. La mesure de la teneur massique en résine ($W_{résine}$) et en fibres (W_{fibres}) se fait à l'aide des équations (2.6) et (2.7).

$$W_r = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (2.6)$$

W_r : teneur massique en résine (%);

m_i : masse de composite initiale;

m_f : masse de composite finale.

$$W_{fibres} = 100 - W_r \quad (2.7)$$

W_{fibres} : teneur massique en fibres (%);

W_r : teneur massique en résine (%).

De même, il est possible d'envisager la détermination des fractions massiques dans le résidu solide récupéré après le traitement hydrothermal. Cependant, ceci sous-entend que la résine restante est totalement oxydée avec ces conditions opératoires et que les fibres ne sont pas attaquées. Dans le cas où le résidu du traitement hydrothermal est oxydé par ce traitement, le bilan matière global sur la résine s'exprime selon l'équation (2.8) :

$$m_{résine\ départ} = m_{résine\ éliminée(TH)} + m_{résine\ éliminée(AC)} \quad (2.8)$$

TH : Traitement Hydrothermal

AC : Attaque Acide du résidu.

2.4 Caractérisations de la phase solide

Différents outils d'analyse ont été utilisés pour caractériser le composite, les fibres vierges, la résine modèle et les phases obtenues. Les analyses visent à caractériser la composition chimique, les propriétés physiques, thermiques et mécaniques. Les techniques sont présentées selon leur type (chimique, physique, thermique etc...). Pour chaque technique, il est précisé le type d'échantillon solide analysé.

2.4.1 Analyse élémentaire : CHNS

Principe. L'appareil permet d'analyser le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre (CHNS). Il permet la détermination de la teneur en C, H, N et S dans les matières organiques en se basant sur une combustion flash à 950°C effectuée sous courant d'air et sous pression.

Théorie. L'analyse quantitative des différents éléments se réalise par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de conductivité thermique. Le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre constituant les échantillons à analyser sont respectivement transformés en dioxyde de carbone, en eau, en dioxyde d'azote et en dioxyde de soufre.

Procédure expérimentale. L'appareil utilisé est Flash 2000 de Thermo Fischer Scientific. L'analyse ne nécessite pas une préparation particulière des échantillons. Les masses de ces derniers sont mesurées. Elles varient de 0,5 à 1 mg.

2.4.2 Analyse morphologique et chimique : MEBE et EDS

Le MEBE est une technique de microscopie permettant de mettre en évidence la morphologie et la texture des solides analysés. Typiquement dans le domaine du traitement des composites, cette observation permet de déterminer si les fibres récupérées contiennent de la résine résiduelle ou bien si les fibres ont été localement dégradées. La dégradation des fibres est visible au travers de fissures observables à leur surface. Le MEBE est aussi couplé à une sonde de microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) qui permet une analyse qualitative et aussi semi-quantitative de la composition chimique.

Principe. Le MEBE permet de produire des images dont la résolution est de l'ordre du μm en se basant sur les interactions électron-matière. Le MEBE utilisé est le ESEM Philips XL30 FEG.

Le MEBE est constitué de trois parties principales :

- la colonne : elle contient le canon à électrons qui produit un faisceau d'électrons et une série de bobines magnétiques qui focalisent ce faisceau dont la forme est fine (quelques nanomètres de diamètre à la sortie de la colonne) qui permet de dévier le faisceau pour balayer la surface de l'échantillon ;
- la chambre d'observation : l'échantillon est placé dans la chambre sous vide pour éviter que les électrons réagissent avec les molécules d'air ;

- le détecteur : il existe deux types de détecteurs (GSE, BSE). Ils accumulent des électrons provenant de deux phénomènes différents et permettent d'observer plutôt le contraste chimique ou la topographie de la surface.

Théorie. Les électrons primaires qui impactent la matière interagissent avec les atomes et donnent lieu à des émissions secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, etc (voir figure 2.4). Dans la microscopie électronique à balayage, les deux détecteurs accumulent d'une part les électrons rétrodiffusés et les électrons d'émission secondaire. Les électrons secondaires sont accumulés par un détecteur GSE (Gaseous Secondary Electron) lorsque l'objectif est d'observer le contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés accumulés par un détecteur BSE (Back-scattered Electrons) mettent en évidence le contraste chimique.

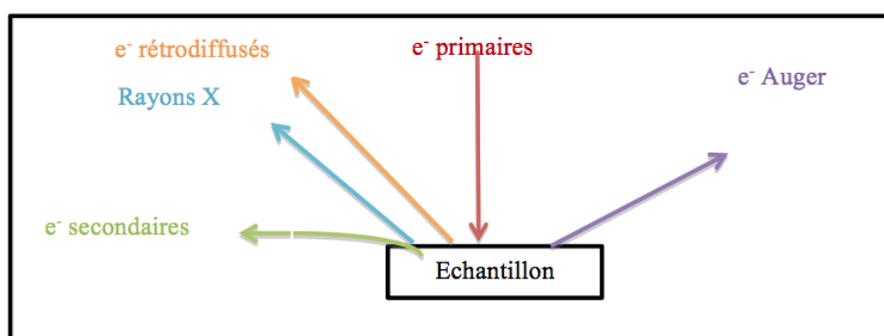


FIGURE 2.4 – Emissions de la matière excitée

Dans le cas de l'analyse chimique avec identification des espèces, l'excitation de la matière conduit à l'émission de photons X qui sont caractéristiques de chaque atome. Le détecteur EDS (figure 2.5) permet d'accumuler ces photons et de déterminer la nature chimique de la zone analysée.

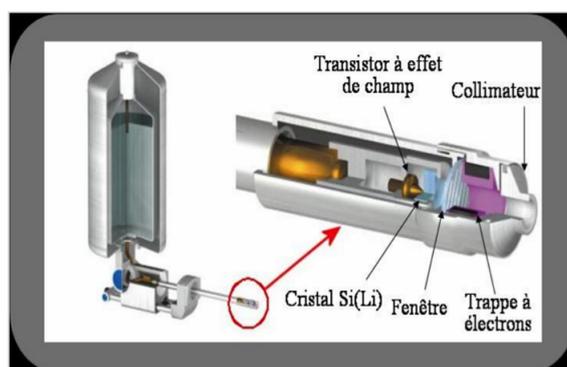


FIGURE 2.5 – Les différents composants du détecteur EDS (Oxford Instruments)

Ces photons sont convertis en un signal qui est amplifié et utilisé pour moduler la brillance de l'écran d'observation. Cet écran étant balayé en synchronisation avec le faisceau d'électrons de la colonne, à chaque point image de l'écran correspond un point de l'échantillon. Celui-ci est d'autant plus brillant que le nombre d'électrons émis est important.

Procédure expérimentale. Les échantillons sont placés sur un support et introduits dans la chambre d'observation sous vide. Si l'objectif est de mettre en évidence le contraste topographique sans informations sur la composition chimique, il est possible de métalliser la surface de l'échantillon. Les fibres vierges, le composite, les solides récupérés après traitement hydrothermal ont été observés.

2.4.3 Analyse chimique : spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est basée sur l'interaction rayonnement-matière. Cette spectroscopie, comme la spectroscopie IR, met en évidence les modes de déformation et de vibration des molécules. Cet ensemble de données permet de caractériser, au moins partiellement, les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Pour améliorer la qualité de la caractérisation, le rayonnement incident doit être focalisé au point de mesure, ce qui est réalisé grâce au couplage avec le microscope optique confocal. Le microscope confocal couplé à la spectroscopie Raman disponible à la plateforme Galénique Avancée (GALA) utilisé est le Witec TS-ISO.

Principe. Les photons issus du rayonnement monochromatique incident (en général un laser) sont absorbés par l'échantillon puis réémis avec une énergie identique ou différente. Si la molécule ne présente pas de déformation sous l'effet de ce rayonnement, les photons sont réémis avec une énergie identique (diffusion élastique Rayleigh). Dans ce cas, approximativement 1 sur 10000 photons sera diffusé élastiquement. Si les photons excitent la molécule, celle-ci se déforme (vibration, élongation) et les photons sont réémis avec une énergie différente. Cette diffusion inélastique permet alors de caractériser les liaisons chimiques de la molécule. 1 sur 100 000 000 photons sera diffusé inélastiquement (effet RAMAN). C'est une méthode d'analyse non destructive.

Théorie. L'excitation du matériau est réalisée à l'aide d'une source lumineuse monochromatique de type laser de fréquence ν_0 . L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par l'équation (2.9) :

$$E_0 = h \times \nu_0 = \frac{h \times c}{\lambda_0} \quad (2.9)$$

h : constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s) ;
 ν_0 : fréquence de la radiation incidente ;
 c : vitesse de la lumière dans le vide (3×10^5 km s⁻¹) ;
 λ_0 : Longueur d'onde de la radiation incidente.

Les photons incidents vont occuper un niveau d'énergie excité. De ce fait, l'échantillon réémet une radiation qui sera collectée puis analysée par un détecteur adéquat qui va permettre de mesurer son intensité. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi des radiations inélastiques. La variation d'énergie du photon est illustrée figure 2.6. L'énergie du photon diffusé peut être supérieure ou inférieure à l'énergie du photon incident, donnant ainsi lieu aux raies anti-stokes et stokes respectivement. Ce sont ces raies qui correspondent à la diffusion inélastique et qui constituent la spectroscopie Raman.

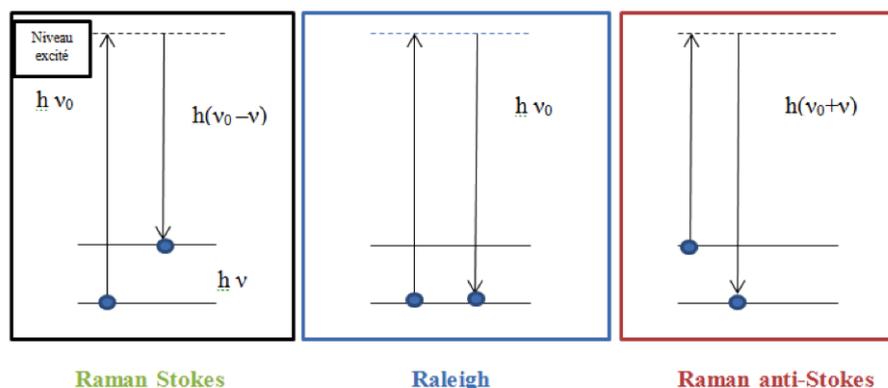


FIGURE 2.6 – Mécanisme de diffusion Raleigh et Raman

Procédure expérimentale. L'échantillon est déposé à plat sur une lame de verre. Le microscope confocal permet dans un premier temps d'assurer la focalisation du faisceau sur l'échantillon. Ensuite, l'échantillon est illuminé avec le laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$). L'acquisition peut être menée soit ponctuellement, soit sur une surface, soit en profondeur. Une acquisition sur une large zone de surface n'est pas convenable dans le cas d'échantillons dont la rugosité de surface est importante. En effet, l'exploitation du signal obtenu dépend de la bonne définition des raies, dont l'intensité sera perturbée par une mauvaise focalisation du rayon incident. De plus, lorsque l'épaisseur à traverser (analyse en profondeur) est trop importante, l'intensité de la raie est fortement diminuée et peut ne plus être exploitable. L'analyse a été faite en profondeur (environ $9 \mu\text{m}$ en profondeur).

2.4.4 Analyse chimique : spectroscopie IRTF

Principe. La spectroscopie infra-rouge est une technique spectroscopique qui permet d'analyser des composés, plus précisément de déterminer leur composition chimique dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. Chaque molécule possède des fréquences spécifiques. Les tables de spectroscopie infrarouge sont présentes dans la littérature scientifique.

Théorie. La région infrarouge est divisée en trois régions : Le proche, le moyen et le lointain infrarouge (selon le spectre visible). L'infrarouge lointain s'étale de 10 à 400 cm^{-1} . Le rayonnement infrarouge moyen s'étale approximativement de 400 à 4000 cm^{-1} . Le proche Infrarouge qui est plus énergétique et s'étale de 4000 à 14000 cm^{-1} . Les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles vibrent selon des niveaux d'énergie (modes de vibration). Les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liées à la force de la liaison et aux masses atomiques de terminaison. La fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière.

Procédure expérimentale. L'appareil utilisé est le IRTF 8400S Shimadzu. Les molécules ont été analysées dans la région de l'Infrarouge moyen qui s'étale de 400 à 4000 cm^{-1} . Le porte échantillon est nettoyé avec l'éthanol. Un calibrage est réalisé afin d'éliminer le bruit. Les échantillons solides à analyser sont placés dans le porte échantillon. La lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre. Une fois elle traverse l'échantillon, le signal mesuré, appelé interférogramme, est enregistré. Le signal subit une transformée de Fourier.

2.4.5 Analyse physico-chimique : DRX

Principe. C'est une technique physico-chimique utilisée pour analyser les matériaux cristallins par diffraction des rayons X. Elle permet de donner des informations comme la cristallinité, la structure, les phases, les tailles des cristaux... Les pics obtenus lors d'une analyse DRX sont produits par interférence d'un faisceau monochromatique de rayon X. Ce phénomène se déroule sans perte d'énergie à des angles spécifiques de plans réticulaires dans l'échantillon à analyser.

Théorie. Un faisceau de rayons X est axé vers le matériau est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin du matériau (voir figure 2.7).

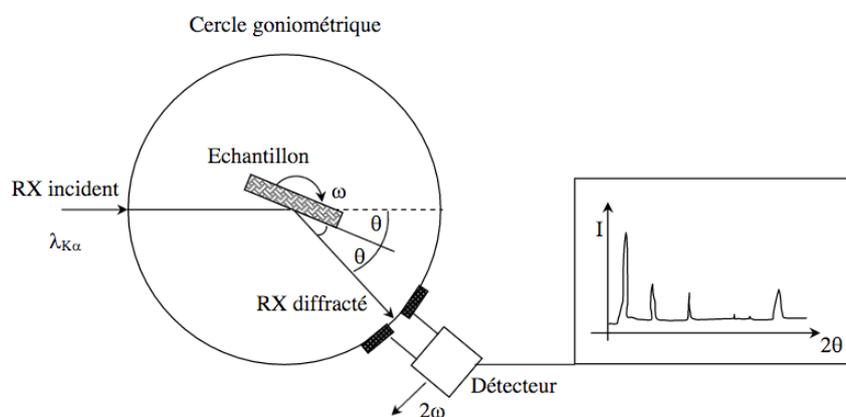


FIGURE 2.7 – Principe de la technique DRX

La mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés permet de savoir les dimensions de la maille cristalline. Selon la loi de Bragg, il est possible de calculer la distance inter-réticulaire entre les différents plans selon l'équation (2.10).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.10)$$

d : distance inter-réticulaire (\AA) ;
 θ : angle de Bragg ($^\circ$) ;
 n : ordre de diffraction ;
 λ : longueur d'onde des rayons X (nm).

Procédure expérimentale. L'appareil utilisé est le Phillips de PANalytical. Tout d'abord, il faut préparer les échantillons (composite, résine, fibres vierges et fibres récupérées). Chaque échantillon doit être mis dans une coupelle de façon à avoir une surface plane. Les paramètres d'analyse sont résumés dans le tableau 2.2.

TABLE 2.2 – Paramètres d’analyse de DRX.

Grandeurs	Valeurs
Longueur d’onde (nm)	1,543
Courant (mA)	40
Gamme de 2θ (°)	10-70
Vitesse d’acquisition (°/s)	0,042

2.4.6 Propriétés mécaniques : essais de traction

Les propriétés mécaniques des fibres ont été caractérisées au travers des essais de résistance à la traction, selon la norme internationale ISO 11566 depuis 1996. En effet, la réutilisation des fibres, après élimination de la résine, est jugée selon les propriétés de la fibre et en particulier la résistance à la traction. La machine de traction utilisée est INSTRON 5942.

Principe. Cet essai consiste à mesurer la résistance à la traction des différents échantillons sous forme de monofilaments. Il s’agit de déterminer la résistance à la traction (allongement) de la fibre. Elle est déterminée comme étant la contrainte maximale que supporte la fibre durant l’essai.

Théorie. La fibre est soumise à une force longitudinale F croissante. L_0 est la longueur initiale de l’éprouvette, et la longueur L est notée pour chaque charge F appliquée. L’allongement ou déformation (ε) est calculé selon l’équation (2.11).

$$\varepsilon(\%) = \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) \times 100 \quad (2.11)$$

L : longueur de l’éprouvette soumise à l’effort exercé (mm) ;

ΔL : variation de longueur (mm) proportionnelle à la force de traction F exprimé en Newton (N) selon la loi des ressorts représentée dans l’équation (2.12).

$$F(N) = k \times \Delta L \quad (2.12)$$

k : constante de raideur (N/m).

On définit un autre paramètre homogène à la pression appelée contrainte (σ) qui s’exprime en Pa et se calcule selon l’équation (2.13) ou par la loi de Hook représentée dans l’équation (2.14).

$$\sigma = \frac{F}{s} \quad (2.13)$$

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (2.14)$$

E : module de Young ou module d’élasticité (MPa).

La courbe obtenue suite aux essais de traction réalisés sur des fibres vierges est représentée à la figure 2.8.

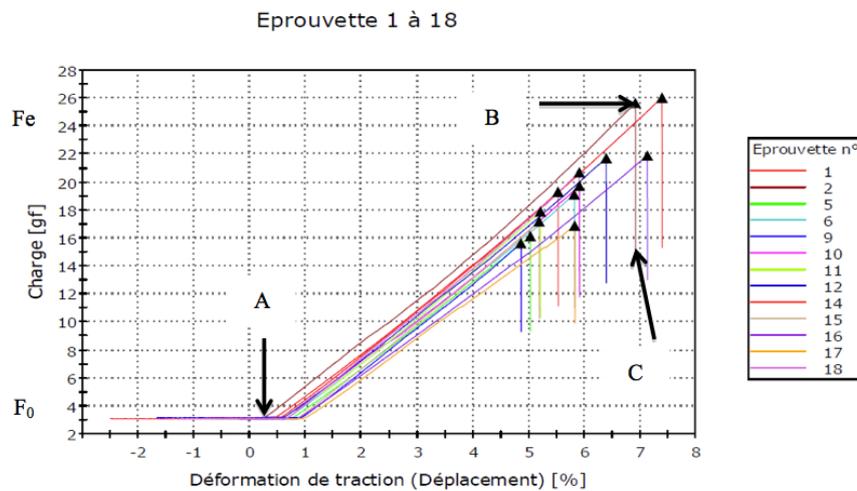


FIGURE 2.8 – Charge en fonction de la déformation de traction. Essais sur des fibres de carbone vierges

La zone [AB] est limitée par $[F_0 F_e]$. Le comportement dans cette zone est linéaire et réversible : il est dit élastique. La déformation dans cette zone est très petite de façon à être négligeable. Dans la zone [BC], la rupture ne tarde pas à se produire. Au point C, on atteint la valeur de rupture de l'effort de traction.

Procédure expérimentale. Étant donné que la mise en place directe des monofilaments dans les mors de la machine de traction est difficile, un cadre en papier carton sert de support afin de coller dessus les monofilaments aux extrémités. La longueur initiale des éprouvettes est de 25 mm. Chacun des côtés du cadre papier est ensuite coupé en son milieu afin de libérer le filament suspendu entre les deux mors de la machine de traction. Les fibres de carbone sont sollicitées jusqu'à leur rupture. Un capteur de force de 5N maximum a été utilisé afin de transformer la charge (force exercée) en signal électrique. La norme ISO 11566 préconise une population minimale de 24 éprouvettes. Les échantillons testés ont tous été menés avec une population de 40 éprouvettes. La rupture de la fibre est amorcée par la zone la plus fragile (défaut). La largeur de ce défaut change d'une fibre à une autre. Ainsi, une grande distribution des résistances à la rupture est attendue, dépendant de la distribution de la largeur des défauts, mais aussi de la distribution des diamètres des fibres. Le traitement des données a été réalisé en utilisant la loi normale, la loi de Student et la loi de Weibull.

La loi normale est basée sur une moyenne et un écart type. L'écart type traduit la dispersion des données. Plus il est grand, plus les valeurs sont éloignées l'une de l'autre. La loi de Student évalue la précision d'un paramètre statistique. Par exemple, à 95 %, l'encadrement d'une valeur est correct 95 fois sur cent. Le quantile t de la loi de Student à (n-1) degrés de liberté est déterminée selon une table de Student. L'intervalle de confiance est déterminé à l'aide de l'équation (2.15).

$$I_c = \left[\mu - t_{(1-\frac{\alpha}{2})} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}; \mu + t_{(1-\frac{\alpha}{2})} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right] \quad (2.15)$$

μ : espérance ;

σ : écart type ;
 t : quantile ;
 α : Pourcentage de confiance.

Pour une taille 40, d'espérance μ et d'écart type σ , l'intervalle de confiance associé à l'espérance des populations pour un seuil de confiance de 95 % est défini par l'équation (2.16).

$$I_c = \left[\mu - 2,02 + \frac{\sigma}{\sqrt{n}}; \mu + 2,02 + \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right] \quad (2.16)$$

La loi de Weibull est couramment utilisée pour l'analyse des matériaux fragiles comme les fibres de carbone. Dans le modèle de Weibull, la fibre est supposée être constituée de maillons ayant chacun sa résistance en traction. La rupture se produit lorsque le maillon le plus faible est cassé. Pour chaque maillon, on attribue une probabilité de rupture. La fonction de distribution de Weibull à deux paramètres utilisée pour décrire les paramètres de résistance en traction de la fibre est présentée à l'équation (2.17).

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left(\frac{-V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (2.17)$$

$P(\sigma)$: Probabilité de rupture ;
 V_0 : Volume de référence ;
 V : Volume de la structure analysée ;
 σ : facteur d'échelle ;
 m : paramètre de Weibull ;
 σ_0 : contrainte de Weibull.

D'une manière empirique, la probabilité de rupture est couramment calculée par l'équation (2.18).

$$P = \frac{i - 0,5}{N} \quad (2.18)$$

i : nombre de monofilaments
 N : Nombre total de monofilaments testés.

Après simplification et linéarisation, la courbe de $\ln[-\ln(1-P)]$ en fonction de $\ln(\sigma)$ est couramment utilisée pour une longueur de fibre donnée afin de déterminer le paramètre de Weibull m et le facteur d'échelle σ_0 . On obtient une relation linéaire avec une pente m selon l'équation (2.19).

$$\ln(-\ln(1 - P)) = m \ln(\sigma) - m \ln(\sigma_0) \quad (2.19)$$

2.5 Caractérisations de la phase liquide

2.5.1 Analyse chimique du carbone total : COT-mètre

Principe. Le Carbone Organique Total est une mesure globale permettant de caractériser l'échantillon en regard de sa quantité de carbone organique et inorganique. Le Carbone

Total est la somme du carbone organique et du carbone inorganique. Le Carbone Organique Total est le carbone organique présent dans les matières dissoutes et en suspension dans l'eau. Le COT-mètre utilisé dans le laboratoire RAPSODEE est le Shimadzu COT-5050.

Théorie. La figure 2.9 présente les composants du carbone total.

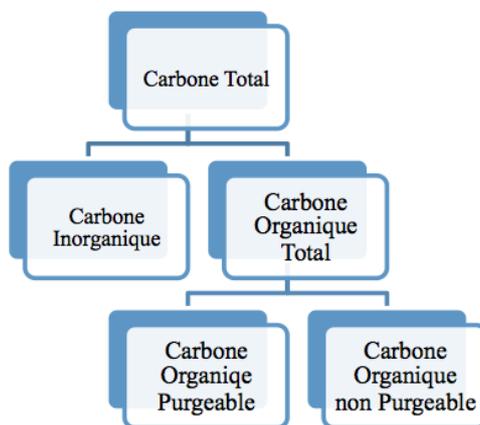
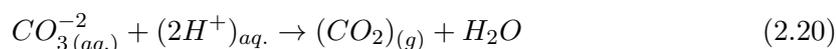


FIGURE 2.9 – Constituants du carbone total.

Mesure du Carbone Total. La quantité totale de carbone présente dans l'échantillon liquide est mesurée en procédant à l'oxydation de la solution. Le carbone organique présent se transforme en CO_2 et le carbone inorganique présent sous forme de carbonates est dégazé sous forme de CO_2 . La quantité totale de carbone est alors déterminée à partir de la quantité de CO_2 mesurée. L'oxydation est menée dans un four à $720^\circ C$ sous un flux d'air synthétique (250 mL/min) en présence d'un catalyseur en Platine. La quantité de CO_2 est mesurée par spectrométrie IR à la sortie du four.

Mesure du Carbone Inorganique Total. Lors d'une nouvelle injection, la quantité de Carbone Inorganique Total est mesurée. L'échantillon est injecté dans un bain d'acide phosphorique à 30 % et balayé par de l'azote. Le milieu acide ainsi que le dégazage conduisent à la libération des carbonates sous forme de CO_2 selon l'équation (2.20) :



En effet, le carbone inorganique dissous dans la solution (CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , H_2CO_3) est transformé en CO_2 qui est ensuite dosé par spectrométrie IR.

Mesure du Carbone Organique Total. La valeur du Carbone Organique Total est obtenue par différence entre les valeurs de Carbone Total et de Carbone Inorganique total.

Procédure expérimentale. Un étalonnage est réalisé au préalable. Les solutions récupérées sont diluées pour avoir 20 mL d'échantillon qui sont nécessaires pour réaliser les deux mesures. Les gammes de mesure ne peuvent dépasser 1000 mg C/L de solution. Cependant, la gamme 100 mg C/L de solution est plus adaptée pour la préservation du catalyseur, ce qui conduit à diluer les échantillons au préalable. Les analyses sont réalisées 2 à 3 fois par échantillon (à partir de la même solution) et la concentration correspond à la moyenne des valeurs, dans la limite d'un écart type de 2%.

Le taux de carbone est calculé selon l'équation (2.21) :

$$\tau_c = \frac{m_c}{m_{cmax}} \times 100 \quad (2.21)$$

τ_c : taux de carbone (%) ;

m_c : masse carbone de l'échantillon (mg) ;

m_{cmax} : masse de carbone maximale dans la résine (mg).

2.5.2 Analyse chimique des minéraux : ICP-OES

Principe. La spectroscopie par torche à plasma est une méthode d'analyse chimique. Elle permet de quantifier les éléments minéraux présents dans une solution.

Théorie. La solution est nébulisée et pulvérisée dans la flamme de plasma d'argon (à la température de 6000-8000K) décomposant les éléments de la solution en atomes et en ions. L'énergie du plasma amène les électrons des sous-couches extérieures dans un état excité, puis, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, ils émettent des photons dont l'énergie est caractéristique de l'élément. Les éléments sont détectés par un tube photomultiplicateur selon la longueur d'onde spécifique élémentaire de la lumière émise. La quantification de la concentration est réalisée en mesurant les intensités correspondantes.

Procédure expérimentale. Un étalonnage est réalisé pour chaque minéral (voir exemple dans la figure 2.10). Pour cela, une solution mère et 4 à 5 solutions étalons de différentes concentrations sont préparées.

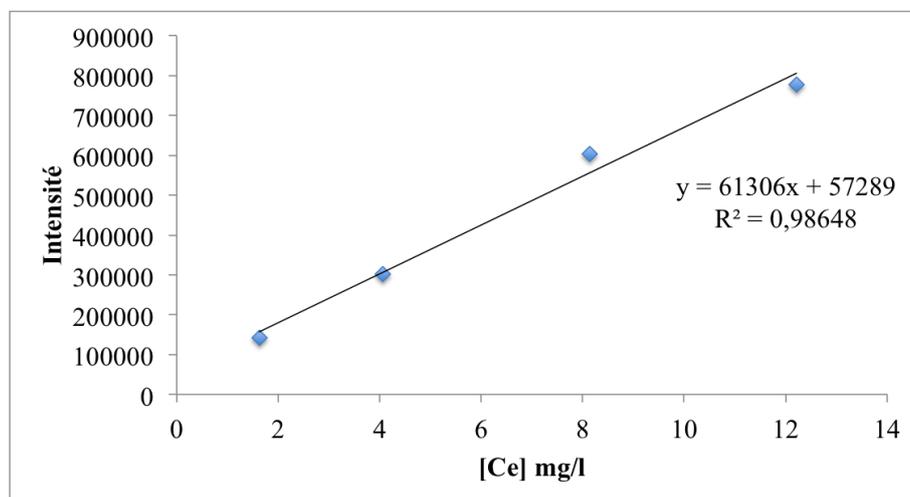


FIGURE 2.10 – Droite d'étalonnage du Cérium.

La méthode consiste à injecter l'échantillon dans un plasma d'argon de façon à l'ioniser. Un spectromètre (ICP JOBIN YVON-ULTIMA) est constitué d'un système d'introduction d'échantillons, d'une torche à plasma, d'un générateur à haute fréquence, d'un équipement optique de transfert, d'un spectromètre et d'une interface informatique. Le système d'introduction de l'échantillon est nécessaire en amont d'une analyse ICP-OES. Il est constitué d'une pompe péristaltique, d'un nébuliseur et d'une chambre de nébulisation. La pompe péristaltique sert à entraîner l'échantillon avec un débit constant. L'intérêt de son

utilisation est de s'affranchir de la viscosité des solutions. Avant d'être excité, l'échantillon doit subir deux étapes : la transformation en aérosol et la sélection des gouttes formant l'aérosol. La génération de l'aérosol se fait au sein du nébuliseur. Elle consiste à mettre en suspension les particules liquides de l'échantillon dans le plasma de façon à générer un nuage de particules très fines. Par la suite, la sélection de gouttes est réalisée dans la chambre de nébulisation. Les grosses gouttelettes sont dirigées vers le bas de la colonne et sont drainées sous forme de liquide alors que les fines gouttelettes et le gaz vecteur sont dirigés vers la torche (figure 2.11) par le haut de la colonne. Seules les gouttelettes de diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$ passent dans le plasma. Le plasma est généré dans une torche par l'ionisation des atomes d'Argon sous l'effet de collision avec les électrons accélérés par le champ de haute fréquence.

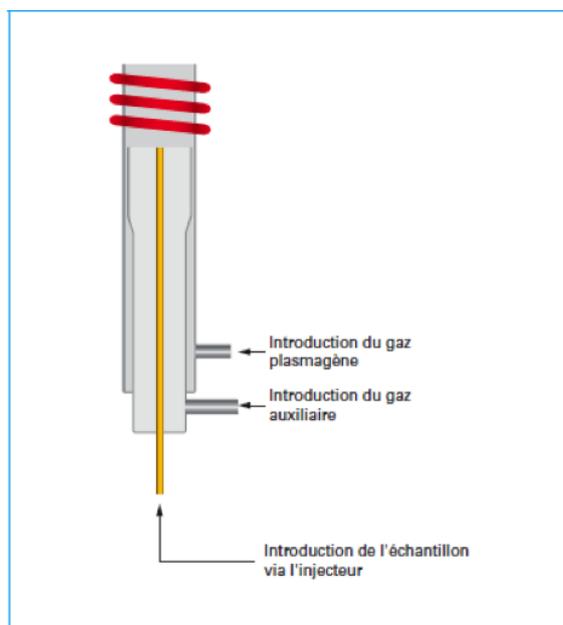


FIGURE 2.11 – Principe d'une Torche [Frayret et al., 2012].

Le rôle de la torche est de permettre de créer un plasma stable. Ce dernier va servir à exciter le nébulisât et l'ioniser. Le système optique sert à séparer les photons selon leurs longueurs d'onde. Ceci est réalisé à partir d'un système dispersif. Le système dispersif le plus utilisé est le réseau de diffraction optique. Le système de détection quant à lui, permet de convertir des photons en courant électrique qui sera enregistré dans l'interface informatique.

2.5.3 Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse : GC-MS

Principe. La Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont deux techniques d'analyse qui combinent les performances de la chromatographie en phase gazeuse pour la séparation (injecteur, colonne) et la spectrométrie de masse pour l'analyse (détecteur). Elle permet d'identifier et de quantifier des composés présents en très petites quantités même en traces en fonction de leur rapport masse/charge.

Théorie. La séparation des composés en chromatographie phase gazeuse repose sur l'affinité relative de chaque composé avec la phase stationnaire. La phase stationnaire de

nature apolaire ou polaire est placée dans une colonne capillaire, balayée par la phase mobile qui est l'hélium. Dans le cadre de cette étude, la phase stationnaire utilisée est de type apolaire. Les molécules ont ainsi des temps de rétention différents à l'intérieur de la colonne. Cependant de nombreuses molécules peuvent présenter des temps de rétention très proches ou identiques. Dans ce cas, la spectroscopie de masse est un outil plus performant que la spectroscopie UV ou la réfractométrie pour identifier ces différentes molécules. En effet, les molécules sont ionisées et séparées en fragments dont la masse et la charge correspondent à un nombre réduit de molécules. C'est donc à partir de ce couplage charge/masse que les molécules peuvent être identifiées.

Procédure expérimentale. L'appareil utilisé est le GC-MS-TQ8030, Shimadzu. Les échantillons dilués sont injectés à l'aide d'une boucle d'injection dans la colonne. Les paramètres de l'analyse sont présentés dans le tableau 2.3. Pour quantifier les éléments chimiques détectés, un étalonnage externe pour chaque composé a été réalisé (voir exemple la figure 2.12).

TABLE 2.3 – Paramètres d'analyse de GC-MS.

Paramètres de l'analyse	Valeurs
Température de l'injecteur (°C)	250
Température de l'interface (°C)	230
Pression de la colonne (kPa)	Split
Flux total (mL/min)	100
Volume (μ L)	50

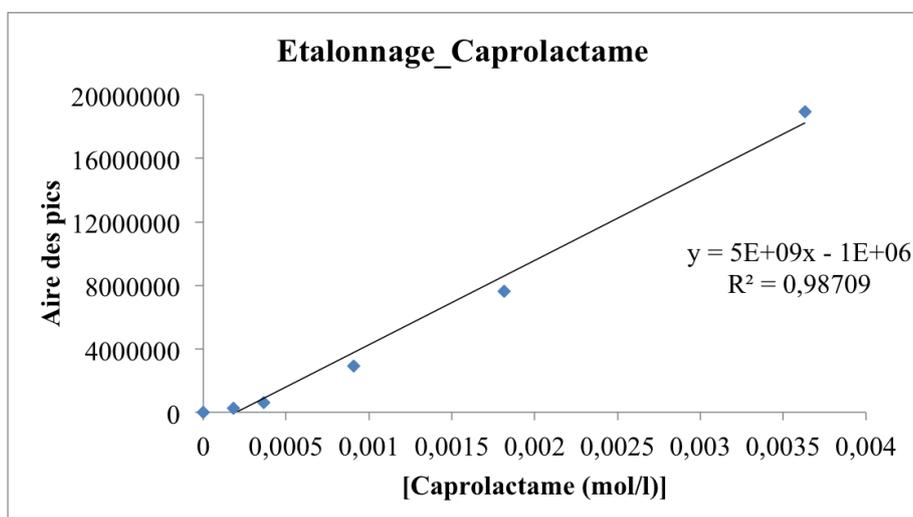


FIGURE 2.12 – Droite d'étalonnage du Caprolactame

2.5.4 Chromatographie d'Exclusion Stérique : CES

Principe. La CES est une technique de chromatographie en phase liquide. Elle est utilisée pour caractériser des polymères. Elle permet de séparer les macromolécules selon leur volume hydrodynamique en les pompant dans une colonne spéciale contenant un matériau de garniture microporeux. Les grosses molécules dont le diamètre est supérieur

à celui des pores migrent plus rapidement que les petites molécules. Ainsi, la séparation dépend de la taille des molécules qui peuvent ou non pénétrer dans les pores mais aussi des interactions physicochimiques avec la phase stationnaire. Cette technique permet de mesurer la distribution de la masse molaire.

Théorie. Selon leur taille, les molécules vont être retenues. Le volume de rétention d'une macromolécule est calculé selon l'équation (2.22).

$$V_R = V_0 + K \times V_p \quad (2.22)$$

V_R : volume d'élution ;
 V_0 : volume mort ;
 K : coefficient de partage ;
 V_p : volume des pores.

Le coefficient de partage dépend de la taille de la macromolécule et de la distribution de la taille des pores.

Procédure expérimentale. Les échantillons sont dissous dans du méta-crésol à 50°C pendant une heure. Ensuite, 70 % de chloroforme est ajouté au mélange. Puis, la solution est placée dans le porte échantillon de la CES. La phase mobile est composée de 30 % de méta-crésol et 70 % de chloroforme. La colonne utilisée est K 803L (100-50 000 g/mol). Le détecteur utilisé est à indice de réfraction. Un étalonnage en utilisant différentes concentrations de polystyrène a été réalisé (600, 1200, 3000, 5000, 10000, 20000, 100000 g/mol) (voir figure 2.13). Le volume injecté est de 50 μ L.

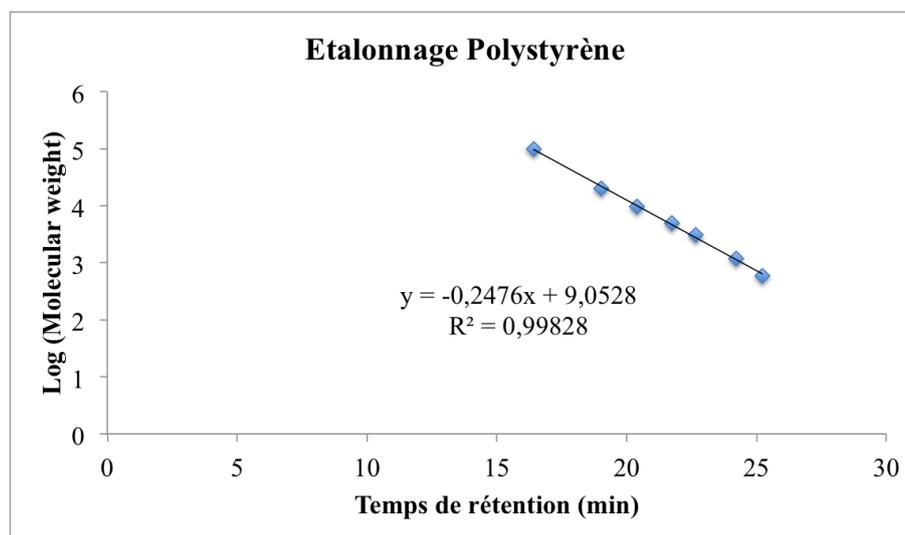


FIGURE 2.13 – Droite d'étalonnage du Polystyrène

2.6 Caractérisation de la phase gazeuse

Principe. La micro-GC permet l'identification et la quantification des gaz. C'est un outil performant d'analyse, en particulier pour les gaz permanents et les hydrocarbures (jusqu'au

n-nonane) car elle combine plusieurs types de colonnes de séparation et les détecteurs associés. Son développement provient aussi de sa capacité à mener une analyse en temps courts (moins de 3 min) contrairement à une méthode chromatographique dite classique.

Théorie. La séparation des composés repose sur leur affinité avec la phase stationnaire. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. La micro-GC est équipée de quatre colonnes (A, B, C et D). Le type de colonne dépend de la nature des gaz à analyser. Pour cette étude les colonnes A et B sont utilisées. Les caractéristiques des deux colonnes sont présentées dans le tableau ci-dessous. Le détecteur utilisé est de type TCD (détecteur à conductivité thermique ou appelé catharomètre). Le principe du détecteur repose sur le pont de Wheatstone basé sur la mesure du déséquilibre entre deux résistances comprises entre deux cellules de mesures (l'une permet de voir le gaz vecteur (l'hélium) et l'autre permet de détecter les autres gaz). Les paramètres d'analyse sont présentés dans le tableau 2.4.

TABLE 2.4 – Paramètre d'analyse de la GC.

Types de colonnes/ paramètres de l'analyseur	Colonne A	Colonne B
Références	Oul BF Molsieve 10m/PPU 3m Gc	Oul BF Molsieve 8m/PPQ 1m Gc Module
Entrée chauffée (°C)	90	90
Température de l'injecteur (°C)	90	90
Durée de balayage (s)	20	20
Pression (psi)	28	28
Fréquence (Hz)	50	50
Température de colonne (°C)	90	60
Temps BF (s)	12	10
Température de colonne (°C)	220	220
Gaz analysé	H_2, N_2, O_2, CO, CH_4	$C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, CO_2$

Procédure expérimentale. A l'ouverture du réacteur de solvolysse, on récupère le gaz dans des sacs étanches. Le sac est ensuite connecté à l'injecteur du micro-GC. Après un balayage du système d'injection, l'échantillon est prélevé et injecté dans les colonnes au travers d'une boucle d'injection. Un étalonnage externe préalable est nécessaire pour la quantification des différents gaz.

Conclusion du deuxième chapitre

Le dispositif expérimental et les différentes techniques de caractérisation dont les résultats seront utilisés pour l'étude paramétrique, pour évaluer la qualité des fibres récupérées, ainsi que pour la cinétique et les schémas réactionnels ont été décrits dans ce chapitre. Des mini-autoclaves de 5 ml en mode discontinu pouvant atteindre 600°C de température et 30 MPa de pression sont utilisés afin de réaliser les essais. Le composite de départ sera analysé par oxydation humide et MEBE. L'oxydation humide a permis de déterminer le taux massique en fibre et en résine dans le composite. Le Microscope Électronique à Balayage Environnemental (MEBE) est employé afin d'analyser la morphologie du composite. La phase solide qui correspond au composite, aux fibres vierges ou aux fibres récupérées sera analysée qualitativement par deux techniques. D'une part, le MEBE permet d'observer la présence de la résine ou éventuellement de fissures à la surface des fibres récupérées. D'autre part, la spectroscopie Raman permet d'analyser la structure carbonée des fibres traitées et de la comparer à celle des fibres vierges. Quantitativement, la qualité des fibres sera évaluée par le test de traction qui permet de mesurer la résistance à la traction et de conclure sur l'état des fibres au niveau de leurs propriétés mécaniques. Pour la phase liquide récupérée contenant le solvant (l'eau) et la résine dissoute, le carbone organique et inorganique présents dans cette solution seront quantifiés avec le COT-mètre. Elle sera aussi analysée qualitativement par la GC-MS afin d'identifier les produits chimiques présents générés par la décomposition de la résine et dessiner un schéma réactionnel. Les métaux contenus dans la phase liquide seront analysés par la spectroscopie à plasma à couplage Inductif (ICP-OES). Les molécules insolubles dans la phase liquide seront caractérisées par la Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) afin de déterminer leurs tailles et par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) afin d'identifier les liaisons chimiques présentes dans les molécules insolubles. La phase gazeuse générée sera analysée qualitativement et quantitativement par la micro-GC afin d'identifier et quantifier les produits gazeux générés. Toutes ces caractérisations permettent ainsi d'évaluer l'efficacité du procédé, d'étudier la capacité de la fibre de carbone à être réutilisée, et à envisager la valorisation de la phase liquide dans laquelle se trouve la résine.

Chapitre 3

Étude paramétrique du procédé de solvololyse

Sommaire

3.1	Matières premières	77
3.1.1	Caractérisation des fibres vierges	77
3.1.2	Caractérisation du composite	79
3.1.3	Teneur en carbone de la résine	82
3.2	Caractérisation du procédé batch	82
3.2.1	Influence de la pression sur l'état de l'eau	83
3.2.2	Variation de la masse de composite par rapport au volume d'eau	85
3.3	Impact de la température et du temps de réaction	87
3.4	Etablissement des bilans matière et carbone	92
3.4.1	Quantification de la résine résiduelle sur les fibres récupérées	92
3.4.2	Quantification du carbone dissous dans la phase aqueuse	94
3.5	Discussion générale sur l'étude paramétrique	97

Introduction du troisième chapitre

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le procédé de solvolyse appliqué à la récupération des fibres de carbone à partir de composite. L'efficacité du procédé, et donc l'impact des conditions opératoires, est étudiée en regard de la résine éliminée.

La première partie détaille la caractérisation de tous les matériaux utilisés à savoir la matière première (le composite), les fibres vierges et une résine modèle. Le composite de départ est un rebut de fabrication. De ce fait, ses propriétés sont différentes de celles d'un composite à l'état neuf qui sont accessibles avec les fiches du fournisseur. Les caractérisations des fibres vierges et du composite servent de base pour évaluer l'efficacité du procédé de solvolyse en terme d'élimination de la résine. Dans la littérature traitant de la récupération des fibres de carbone, quel que soit le procédé d'élimination de la résine, la quantité de carbone contenue dans la résine est rarement quantifiée. Pour évaluer la quantité de carbone contenue dans la résine, une feuille de PA6 a été utilisée.

La deuxième partie s'intéresse au mode de fonctionnement du procédé. En effet, la solvolyse, réalisée ici en batch, est un procédé concurrent de la vapo-thermolysse et de la pyrolyse, qui sont généralement menées en semi-continu (flux continu de gaz). Dans la solvolyse, l'état de l'eau est liquide, liquide/vapeur ou supercritique, alors que la vapo-thermolysse utilise de la vapeur d'eau. Cette section est ainsi dédiée à l'impact de l'état de l'eau sur l'élimination de la résine, et l'impact du non renouvellement de l'eau dans le procédé batch. Les résultats permettent de discuter les enjeux industriels de développement du procédé.

Ensuite, une étude paramétrique de l'influence de la température et du temps de réaction, qui sont les deux paramètres les plus influents, permet d'identifier des conditions opératoires permettant l'élimination totale de la résine. En effet, Oliveux *et al.* [Oliveux *et al.*, 2012] ont étudié l'influence des différents paramètres opératoires (température, temps de réaction et ratio masse composite/volume eau) sur le taux de conversion de la résine dans la gamme de température allant de 200 jusqu'à 374°C, pour des pressions allant de 18 à 40 MPa et pour des ratios masse de composites/volume eau allant de 0,02 à 0,11g/ml. Sur une échelle d'effet de 10, leurs résultats ont montré que la température est le facteur le plus impactant avec environ 9/10, ensuite, vient le temps de réaction avec environ 8/10. Le ratio masse composite /volume eau quant à lui, apparait moins impactant selon leur étude avec moins de 0,5/10.

Enfin, l'efficacité du procédé est abordée sous l'angle des bilans matière et du bilan carbone. La littérature aborde peu cette approche, mais dans le cas du réacteur batch, cette approche permet de mettre en évidence le comportement de la résine et de la phase aqueuse au cours du temps de réaction.

3.1 Matières premières (rebut de fabrication de composites et fibres de carbone vierges) : origine et caractérisation

Les rebuts de fabrication de composites sont fournis par la société Toray. Les composites à fibres de carbone sont à base de PA6 (Fiche technique consultable en annexe A). Les composites sont réalisés par le procédé appelé “voie fondue” (ou “hot melt”). Ce procédé consiste à faire passer une nappe unidirectionnelle de fibres de carbone à travers une filière dans laquelle des granulés fondus de résine PA6 sont injectés grâce à une extrudeuse (voir annexe B). Les fibres de carbone utilisées sont de type T700SC-12K-M0E (Fiche technique consultable en annexe C). T pour Tensile Strength : 711 ksi = 4900 MPa. Ce type de fibres présentent un module de traction standard (230 GPa) et une structure textile sans torsion (lettre C). Elles ont subi un traitement de surface et un ensimage avec une teneur d’agent de collage de 0,5 % (lettres M, 0 et E) [Nunes, 2015]. Les données fournisseurs concernant le composite neuf et les fibres vierges sont présentées dans le tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Caractéristiques du composite neuf et des fibres vierges.

Propriétés	Composite	Fibres de carbone
Taux de résine en masse (%)	44,30	NA
Résistance à la traction (MPa)	2550	4900
Densité	1,45	1,80
Nombre de filaments	12 000	12 000
Diamètre des fibres (μm)	5-7	5-7

— NA : Non Appliqué

Cependant, les caractéristiques d’un rebut de fabrication de composite peuvent être différentes des composites neufs. Par conséquent, en premier lieu, le composite a été caractérisé et notamment du point de vue de la teneur en fibre/résine.

3.1.1 Caractérisation des fibres vierges

Morphologie

Les fibres vierges ont été analysées microscopiquement par MEBE (voir figure 3.1). La structure des fibres de carbone montre des fibres cylindriques de diamètre constant le long de la fibre. Le diamètre observé par MEBE est compris entre 5 et 7 μm , en accord avec les données fournisseur. Le contraste montre une homogénéité de la composition chimique, avec parfois une présence locale de particules métalliques. La surface des fibres est homogène et ne démontre pas de défauts tels que des fissures.

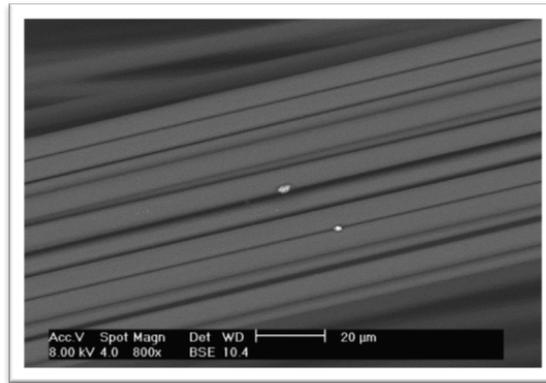


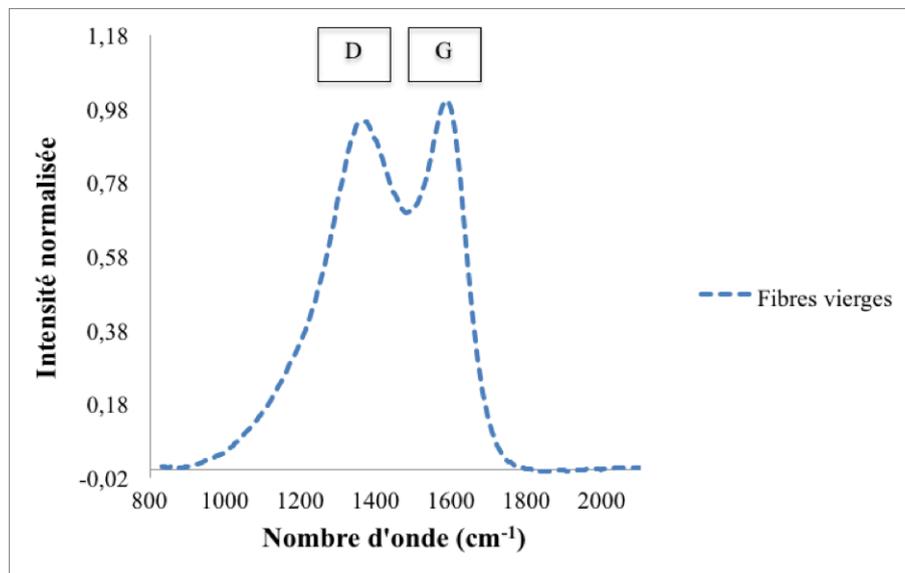
FIGURE 3.1 – Images MEBE des fibres vierges

Test de traction

La résistance à la traction des fibres vierges est évaluée de $5170,95 \pm 716$ MPa selon le processus décrit dans la section 2.4.6, valeur expérimentale proche de celle fournie par le constructeur (4900 ± 500 MPa).

Structure carbonée

La spectroscopie Raman a été utilisée pour analyser les structures carbonées de la fibre vierge. La figure 3.2 montre les spectres obtenus.

FIGURE 3.2 – Spectre Raman des fibres de carbone (à $\lambda = 532$ cm^{-1}).

Le spectre correspondant à la fibre vierge présente deux bandes distinctes dans le domaine 800-2000 cm^{-1} . Les bandes D et G, observées à 1370 et 1590 cm^{-1} , correspondent aux différentes structures du carbone [Jawhari et al., 1995]. Ce spectre est caractéristique d'une structure turbostratique, mêlant des feuillets de graphène plan, des feuillets incurvés, et des défauts structuraux dans les feuillets de graphène. La bande G est plus intense que la bande D, et l'intensité de la vallée représente plus de 60 % de l'intensité maximale. La structure de la fibre de carbone est donc fortement éloignée de la structure graphitique

pure, mais l'intensité élevée des deux bandes montre une organisation de type graphène à court ordre.

3.1.2 Caractérisation du composite

Morphologie

Des analyses MEBE ont été réalisées afin de visualiser microscopiquement la structure du composite. La figure 3.3 présente deux images : l'une en coupe longitudinale (a) et l'autre en coupe transversale (b). La figure 3.3 montre un matériau hétérogène où la résine englobe les fibres de carbone. Ces images servent de référence pour les comparer aux fibres récupérées après le traitement hydrothermal.

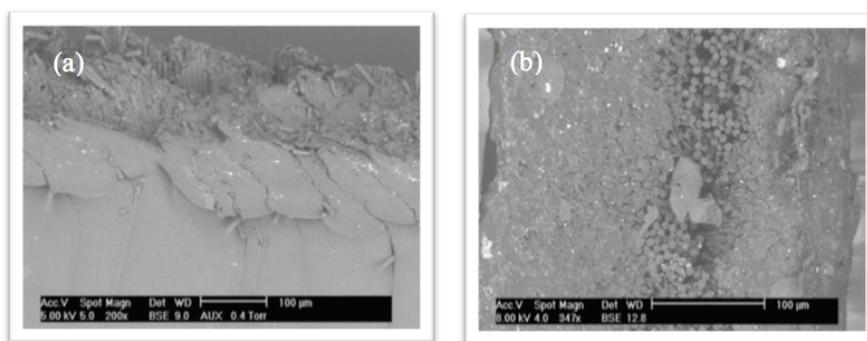


FIGURE 3.3 – Images MEBE du composite (a) coupe longitudinale, (b) coupe transversale

Structure cristalline

La structure cristalline des fibres vierges, du composite et du polymère (ou résine) ont été analysées par DRX. Un échantillon monocristallin de structure graphitique hexagonal compact (groupe P63mc) présente théoriquement deux pics remarquables. Le pic à $25,08^\circ$ ($d = 3,354 \text{ \AA}$), très intense, représente le plan (002), c'est-à-dire le plan basal du feuillet de graphène. Un autre pic, théoriquement 10 fois moins intense, se trouve vers 43° et correspond aux plans (100) et (101). Lorsque l'empilement dans la structure graphitique est modifié, la structure devient rhomboédrique (groupe R3) et les distances inter réticulaires sont légèrement modifiées. Dans ce cas, le premier pic correspond au plan (003) et non au plan (002) et correspond à une distance inter réticulaire de $3,440 \text{ \AA}$. La figure 3.4 montre les diffractogrammes des fibres vierges, du composite et du polymère.

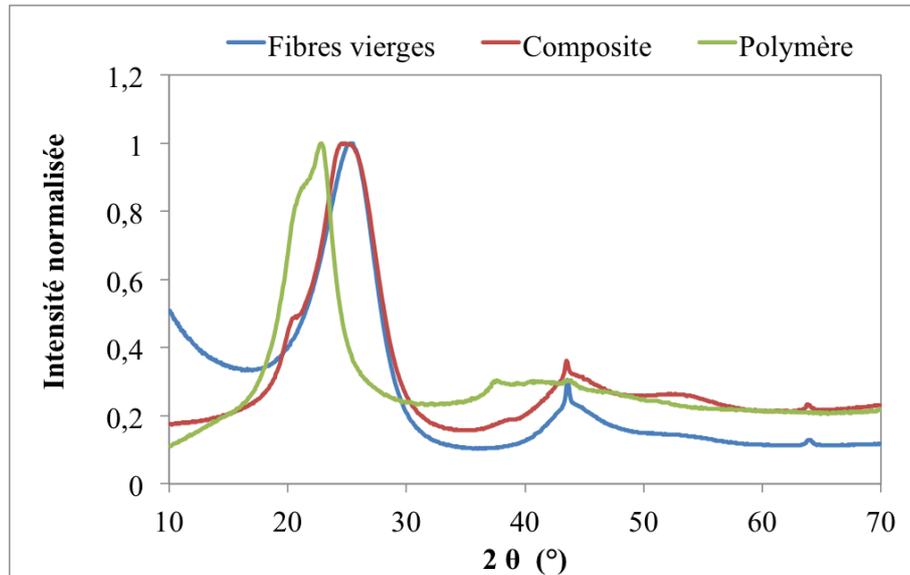


FIGURE 3.4 – Analyses DRX sur les fibres vierges, le composite et le polymère.

TABLE 3.2 – LMH des fibres vierges, du composite et du polymère.

Composé	Largeur à Mi-Hauteur (LMH) (°)
Fibres vierges	4,5081
Composite	4,7905
Polymère	4,7641

Le spectre des fibres vierges présente deux pics : un centré à $25,28^\circ$ correspondant au plan (002) du carbone graphitique et un pic plus fin à $43,57^\circ$ correspondant au plan (101) de la structure rhomboédrique. La largeur du premier pic indique que la structure graphitique n'est visible que dans des cristaux contenant un faible nombre de plans empilés. Compte tenu de la structure cylindrique de la fibre de carbone, ce résultat est prévisible. De plus, la forte asymétrie aux valeurs d'angles plus faibles (voir figure 3.5) indique la présence d'une structure turbostratique. La présence d'un pic à base large, mais dont la partie maximale est fine pour le plan (101) aurait tendance à indiquer que les empilements diagonaux forment des cristallites de taille plus élevée à certains endroits, ce qui est certainement dû à la présence de la forme cylindrique.

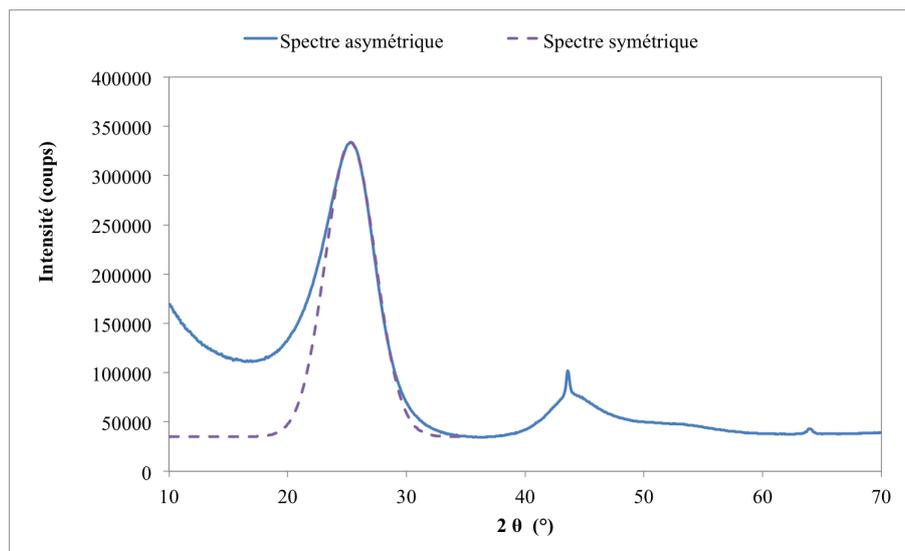


FIGURE 3.5 – Analyses DRX sur les fibres vierges.

Le spectre de la résine modèle présente un pic très large avec un léger épaulement. La structure chimique de la résine ne contenant pas de cycle de carbone sp^2 , la bande observée est relative à des structures du carbone sp^3 . En ce qui concerne, le composite, on observe qu'il s'agit d'une association des deux précédents diffractogrammes (fibre et résine ou polymère), cependant le caractère principal semble être imposé par la fibre. Le pic asymétrique représentant le plan (002) du graphite dans le composite est légèrement décalé vers des distances inter-réticulaires plus élevées en raison des carbonnes sp^3 apportés par la résine. La présence de résine accentue ainsi l'asymétrie du pic.

Teneur en fibre/résine : Oxydation par voie humide (procédure attaque acide)

La détermination de la teneur en fibre/résine dans le rebut de composite a été réalisée par la procédure attaque acide (voir équations (2.6) et (2.7) du chapitre 2). Pour mémoire, ce traitement repose sur l'hypothèse que seule la résine réagit au milieu oxydant. Le tableau 3.3 présente huit essais réalisés sur le composite. Ces essais montrent que les teneurs massiques en résine et en fibres de carbone sont très proches. La moyenne de ces valeurs sera prise en compte dans la partie résultats.

TABLE 3.3 – Détermination de la teneur massique en fibre/résine.

Essais	m (composite) (mg)	m (fibres) (mg)	W (fibres) (%)	W (résine) (%)
1	142,30	86,40	60,72	39,28
2	116,60	69,60	59,69	40,31
3	125,40	77,10	64,48	38,52
4	125,90	78,30	62,19	37,81
5	127,10	79,30	62,39	37,61
6	130,50	79,80	61,15	38,85
7	118,10	72,20	61,13	38,87
8	124,70	75,60	60,63	39,38
Moyenne	126,33	77,29	61,17	38,83
Ecart type	-	-	0,87	0,87

Chaque échantillon a aussi été analysé au MEBE afin de confirmer la disparition de la résine (exemple en figure 3.6). Ces fibres sont isolées et dépourvues de résine en surface. De plus, les fibres ne présentent pas de fissures apparentes indiquant que la procédure d'oxydation utilisée n'attaque pas l'intégrité des fibres.

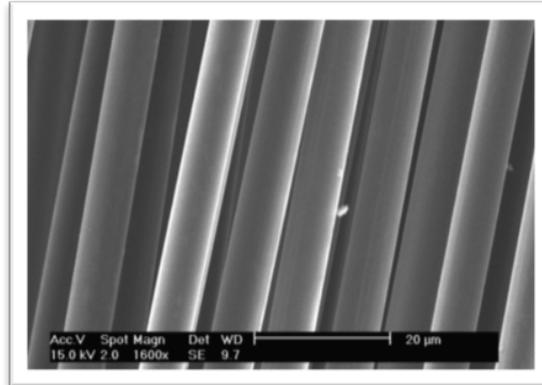


FIGURE 3.6 – Images MEBE des fibres de carbone récupérées après traitement par oxydation.

3.1.3 Teneur en carbone de la résine

Pour déterminer la quantité de carbone présente dans la résine, une analyse de carbone organique total en phase solide du composite a été envisagée, mais la technique s'est avérée peu adaptée. La détermination de la quantité de carbone à partir du composite est difficile à mettre en œuvre pour isoler le carbone issu de la résine et celui de la fibre. Pour contourner cette difficulté, un papier de PA6 modèle a été utilisé et le carbone organique a été déterminé par deux techniques.

Première alternative : oxydation du papier du PA6

La 1^{ère} alternative consiste à mesurer la quantité de carbone organique à partir d'un papier modèle de PA6 vierge dans le module solide du COT. Cette mesure a permis d'évaluer un taux de 77,69 % en masse de carbone dans la résine.

Deuxième alternative : Procédé de solvolyse appliqué au papier de PA6

Une 2^{ème} alternative consiste à réaliser la solvolyse d'un papier modèle de PA6 vierge. Les conditions opératoires ont été choisies selon des travaux antérieurs cités dans la littérature [Iwaya et al., 2006] ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 25 \text{ MPa}$ et temps de réaction = 30min). Ensuite, le COT de la phase liquide est mesuré. La quantité de carbone dans la résine représente 78,70 % en masse. Les deux valeurs obtenues sont très proches. Ainsi, en effectuant la moyenne, le carbone représente 78,20 % en masse de la résine PA6.

3.2 Caractérisation du procédé batch

Les réacteurs utilisés sont des réacteurs batchs comme expliqué dans la section 2.2.2 du chapitre 2. L'utilisation des réacteurs batchs nécessite le temps de remplissage, le temps nécessaire pour atteindre les conditions opératoires désirées, le temps de réaction et le temps de refroidissement (voir figure 2.3 du chapitre 2). Ces réacteurs sont flexibles et permettent de travailler sur une large gamme de température et de pression. Cependant,

contrairement aux réacteurs semi-continus et réacteurs continus, les réactifs (résine et eau) ne sont pas renouvelés au cours du temps, et les phases de montée et descente en température peuvent initier des réactions secondaires qui n'apparaîtraient pas en réacteur continu. De plus, d'un point de vue industriel, l'objectif est de maximiser l'occupation du volume du réacteur par le produit à valeur ajoutée qui est la fibre, et donc le composite à traiter.

3.2.1 Influence de la pression sur l'état de l'eau

Pour approcher l'impact de l'état de l'eau sur la réactivité, des expériences ont été menées à différentes pressions de manière à porter l'eau soit à l'état vapeur soit à l'équilibre L/V soit à l'état liquide. La figure 3.7 montre l'état de l'eau en fonction du couple de température et de pression.

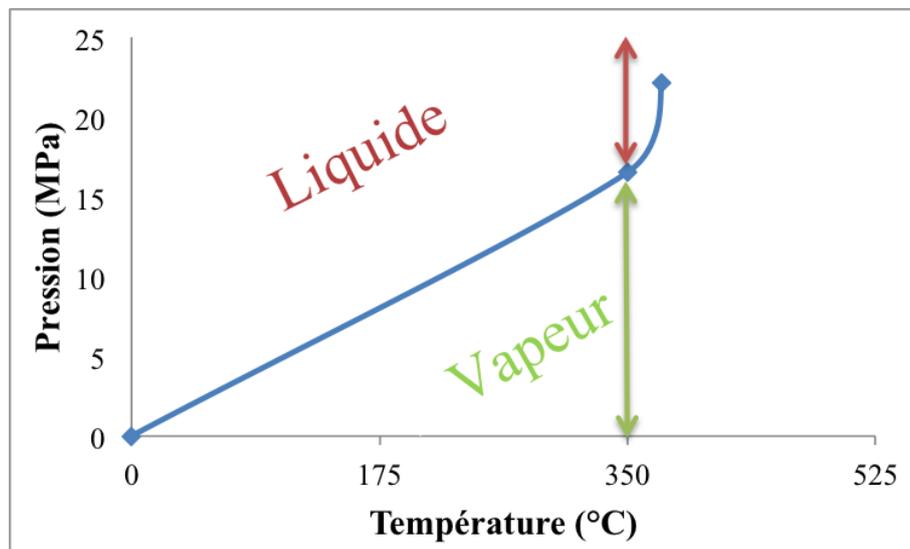


FIGURE 3.7 – Présence de phase vapeur et liquide en fonction de la température et de la pression

Pour une température de 350°C, l'eau est à l'état vapeur jusqu'à une pression de 16,7 MPa. Au-delà, l'eau devient liquide. Les expériences de solvolysse ont alors été menées à 350°C, pour des pressions allant de 10 à 25 MPa, et pour un temps de réaction de 15, 30 et 120 min.

La figure 3.8 présente le taux de résine éliminée ou le taux de décomposition par solvolysse en fonction de la pression à 350°C.

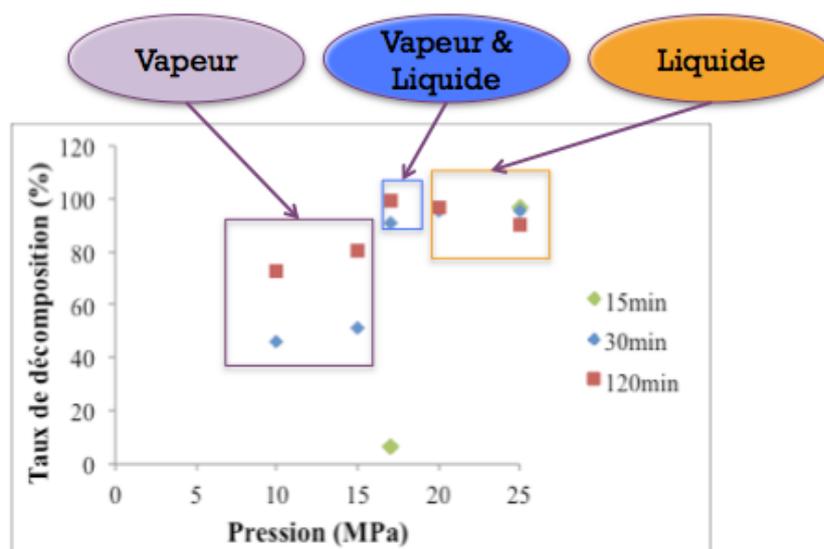


FIGURE 3.8 – Taux de décomposition de la résine en fonction de la pression à 350°C pour les temps de réaction 15, 30 et 120min.

La figure 3.8 montre que la quantité de résine éliminée est supérieure en milieu liquide/vapeur ou liquide comparativement au milieu vapeur. Cependant, l'augmentation de pression à température constante en batch est générée par un volume d'eau croissant, lequel impacte sur la concentration des molécules organiques (tableau 3.4).

TABLE 3.4 – Conditions opératoires : Pression/volume d'eau/ Ratio (composite/eau (g/mL)).

Pression (MPa)	Volume d'eau (mL)	Ratio (composite/eau) (g/mL)
10	0,224	0,446
15	0,440	0,227
17	2,880	0,035
20	3,008	0,033
25	3,129	0,032

Le taux de résine éliminée augmente de 46,09 à 90,55 % et de 72,56 à 99,03 % entre 10 à 17 MPa respectivement à 30 et 120min. L'augmentation de la pression entraîne une augmentation de la quantité d'eau, ce qui améliore la vitesse de la réaction et le taux de composés organiques dissous (saturation moindre de la solution). Pour 30min, le taux de résine éliminée augmente de 46,09 % à 17 MPa pour atteindre 90,55 % à 25 MPa. Le taux de résine éliminée augmente significativement avec le temps aux plus faibles pressions (dans le domaine vapeur) alors que son augmentation est plus sensible aux pressions supérieures. Il apparaît donc que l'état de l'eau, et sa réactivité, est difficilement distinguable avec les conditions choisies en raison de l'effet de la quantité d'eau. Pour compléter ce point, une expérience a été menée en condition liquide/vapeur dans un réacteur équipé d'un support maintenant la plaque de composite en position verticale tout au long de la réaction. Il a alors été possible de caractériser la partie immergée dans l'eau liquide et celle en contact avec la phase vapeur. L'expérience menée à 280°C n'a pas permis de mettre en évidence des comportements différents en fonction de la position dans le réacteur car la résine a été totalement éliminée des fibres de carbone. Une autre expérience menée à une température plus faible (150°C) a permis de montrer que le taux d'élimination de

résine était faible et que l'état de surface dans les deux zones était différent. La partie de composite immergée dans l'eau liquide laisse apparaître une élimination de résine, tandis que la partie en contact avec la vapeur d'eau est restée identique au composite initial (voir figure 3.9). Cette expérience indique donc que l'eau liquide semble permettre une décomposition plus avancée de la résine, soit en raison de la forte concentration d'eau en surface du composite (eau = réactif), soit par les propriétés de solvant de la phase liquide.



FIGURE 3.9 – Photo de composite restant après solvolysse à 150°C, 25 MPa et 60min.

Pour des temps plus longs dans le domaine hydrothermal (eau liquide ou mélange liquide/vapeur) on observe une légère diminution du taux de résine décomposée (figure 3.18 de la section 3.4). Ce point sera discuté plus en détails dans la section suivante.

En procédé batch, il apparaît donc que la conversion hydrothermale est plus efficace que la conversion en présence de vapeur d'eau, même sur des temps relativement courts, à 350°C. Pour un procédé semi-continu comme la vapo-thermolyse ([Nunes, 2015]), le renouvellement continu de la vapeur d'eau à l'interface du composite (ratio de 0,2 g/mL) avait permis d'obtenir des taux d'élimination significatifs (96,38 %) pour un temps de 2 h et une température de 500°C. Bien que la température et la pression soient différentes entre ces deux expériences, il semble que la quantité d'eau soit limitative dans le cas du procédé de solvolysse batch en milieu vapeur d'eau. En effet, la diffusivité est très certainement améliorée en phase vapeur mais le ratio masse de composite/volume d'eau est environ dix fois supérieur à celui utilisé pour obtenir l'eau en phase liquide. Le procédé batch, au sens efficacité, semble plus sensible à la quantité d'eau nécessaire au déroulement de la réaction qu'à la diffusivité de l'eau vapeur ou liquide vers la surface du composite. Pour continuer à appréhender le procédé batch, la section suivante aborde l'étude du ratio (masse composite/ volume eau), en milieu d'eau liquide. Ceci est un paramètre important à prendre en considération pour le développement de réacteurs industriels.

3.2.2 Variation de la masse de composite par rapport au volume d'eau

Des expériences en utilisant deux ratios (0,077 et 0,026 g/mL) ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes : $T = 280^{\circ}\text{C}$, $P = 25 \text{ MPa}$ pour 5, 10, 15, 30 et 45min de temps de réaction.

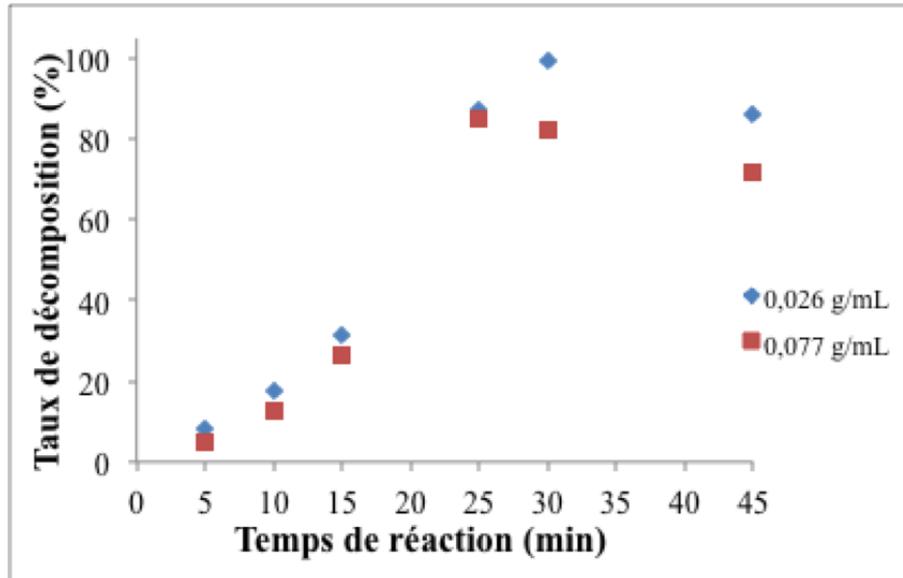


FIGURE 3.10 – Taux de décomposition en fonction du temps de réaction à 280°C, 25 MPa pour les temps de réaction : 5, 10, 15, 25, 30 et 45min.

La figure 3.10 montre le taux de décomposition de résine en fonction du temps de réaction. Jusqu'à 25 min de temps de réaction, quel que soit le ratio masse de composite / volume d'eau, le taux de décomposition de la résine augmente de manière significative. On note une valeur légèrement supérieure pour le ratio le plus faible, indiquant que la réactivité de l'eau est légèrement supérieure en présence d'une quantité plus faible de composite. Le cas du ratio le plus élevé est obtenu en multipliant le nombre de morceaux de composite, il peut alors apparaître des phénomènes de diffusion de l'eau qui sont ralentis dans les zones inter-morceaux. De plus, l'augmentation par environ trois de la masse de composite implique automatiquement une augmentation tout autant significative de la quantité de matière organique dissoute (et à dissoudre) dans la phase liquide. Théoriquement, si la résine est intégralement dissoute en composés organiques dans la phase aqueuse, la concentration en composés organiques (COT_{max}) atteindrait 7,8 et 23,4 g/L respectivement pour les ratios de 0,026 ou 0,077 g/mL. Pour 30 min de temps de réaction, le taux de résine éliminée continue d'augmenter pour le ratio le plus faible (0,026 g/mL), atteignant 99,05 %. Par contre, le taux de décomposition diminue pour le ratio 0,077 g/mL. De 25 à 30 min de temps de réaction, le comportement des deux systèmes diffère. Lorsque la quantité de matière est plus faible, le taux de décomposition augmente, la réactivité de l'eau est conservée jusqu'à une disparation quasi totale de résine. Dans ce cas, la réaction de décomposition de la résine n'est pas perturbée. Au-delà de 30 min de réaction, et jusqu'à 45 min, le taux de décomposition diminue quel que soit le ratio utilisé. La diminution, et non une stabilisation de la quantité de résine éliminée, indiquerait qu'une réaction produisant du solide apparaît pour ces temps de réaction. Le phénomène démarre plus tôt dans le temps (à 25 min) lorsque la quantité de résine à éliminer est supérieure.

Du point de vue du procédé batch, les expériences menées avec les valeurs de ratios considérées montrent que l'impact de la quantité de matière organique est finalement assez faible sur la première phase de la décomposition (25 ou 30 min). La diffusion de l'eau ne semble pas apparaître comme un paramètre limitant en soi, mais cette diffusion pourrait être ralentie dans les zones inter plaques de composite. Pour le développement industriel d'un procédé de solvolysse, deux aspects semblent donc importants à prendre en compte : le mode de fonctionnement du réacteur (batch ou semi-continu) et le ratio

composite/eau qui impactera alors le volume occupé par les fibres récupérées, c'est-à-dire le produit valorisable. Pour maximiser le taux de composite, et donc la part du volume du réacteur occupée par les fibres récupérées, il est nécessaire de créer un lit de composite dans le réacteur. Dans ce cas, la diffusion de l'eau à l'intérieur de lit, ou plus précisément entre les plaques de composite est un enjeu majeur pour assurer une élimination élevée de la résine. Une expérience de solvolysé à basse température (200°C) a été réalisée en fixant 9 plaques de composite dans le support. Au bout de 30 min, la réaction a été stoppée et le support récupéré. La perte de masse est relativement faible (<11 %) indiquant une faible élimination de la résine. Par contre, de manière surprenante, les plaques de composite ont d'une part adhéré les unes aux autres et d'autre part ont été déformées, épousant une bulle liquide ou gazeuse en son sein. Le "lit" de composite a donc rapidement laissé l'eau pénétrer entre les plaques, permettant ainsi d'atteindre rapidement une surface de contact maximale avec la résine. La résine a donc rapidement été éliminée de la surface des fibres et a ouvert des brèches vers le centre du "lit". Par contre, lors du refroidissement, le polymère partiellement dégradé s'est solidifié et les fibres se sont à nouveau agglomérées.



FIGURE 3.11 – Photographie du composite traité à 200°C, 25 MPa pendant 30min.

D'un point de vue industriel, la diffusion de l'eau dans un lit de composite devrait être étudiée en détails, mais dans le présent travail, quelques conclusions peuvent être tirées des expériences avec le composite PA6/fibres de carbone :

- En réacteur batch, l'eau à l'état vapeur est moins efficace pour éliminer la résine du composite ;
- En réacteur batch, l'eau à l'état liquide ou liquide/vapeur est plus efficace pour des temps courts (<25-30 min) ;
- En réacteur batch, la diffusion de l'eau semble être réalisée relativement rapidement au sein des plaques de composite, donc l'utilisation d'un lit dense de composite devrait être techniquement possible ;
- En réacteur batch, le ratio masse de composite / volume d'eau, ainsi que le temps de réaction, doivent être ajustés afin d'éviter une saturation de la phase aqueuse en matière organique.

Toutes ces considérations permettent de mieux imaginer le développement de la technologie à une échelle supérieure. Cependant, la pénétration de l'eau dans le lit de composite peut suivre des cinétiques différentes selon la résine employée. Dans les sections suivantes, l'étude paramétrique s'intéresse aux impacts de la température et du temps de réaction.

3.3 Impact de la température et du temps de réaction

Afin d'étudier l'impact de la température et du temps de réaction sur la quantité de résine éliminée, les expériences ont été réalisées en milieu d'eau sous-critique ($T < 350^\circ\text{C}$) et

en milieu d'eau supercritique ($T > 380^\circ\text{C}$). Le tableau 3.5 résume les conditions opératoires des expériences.

TABLE 3.5 – Conditions opératoires des deux séries d'expériences (Masse de composite = 0,1 g)

Etat de l'eau	T ($^\circ\text{C}$)	P (MPa)	Masse d'eau (g)	t (min)
Sous-critique	280	25	3,75	[5-10-15-30-45-60-90-120]
	310	25	3,62	[5-10-15-30-45-60-90-120]
	310	25	3,62	[5-10-15-30-45-60-90-120]
Supercritique	400	25	0,83	[1-3-5-10-15]
	425	25	0,63	[1-3-5-10-15]
	450	25	0,54	[1-3-5-10-15]
	500	25	0,44	[1-3-5-10-15]
	550	25	0,39	[1-3-5-10-15]
	600	25	0,35	[1-3-5-10-15]

- T : Température
- P : Pression
- t : temps de réaction.

Conversion en eau sous-critique

Taux de décomposition. Les courbes à la figure 3.12 représentent le taux de décomposition de résine (voir équation 2.3 du chapitre 2) en fonction du temps de réaction à différentes températures. Les allures des courbes sont identiques, présentant deux domaines séparés par un point d'inflexion.

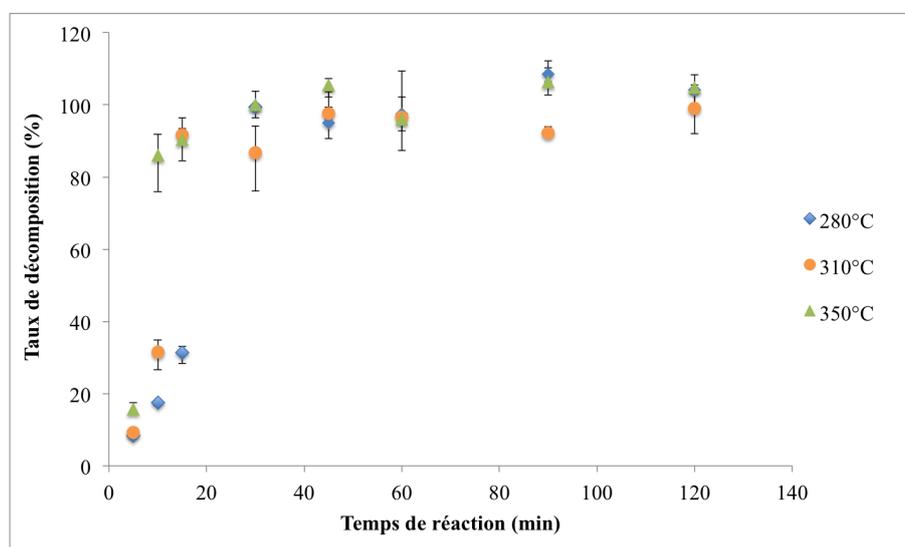


FIGURE 3.12 – Taux de décomposition en fonction du temps de réaction à 280°C, 310°C et 350°C et 25 MPa pour des temps de réaction allant de 5 à 120min.

Un premier domaine correspond à une augmentation rapide du taux de résine éliminée et se situe dans l'intervalle de temps [5-30min]. Au bout de 10min, le taux de décomposition atteint seulement 17 et 31 % en masse respectivement à 280°C, et 310°C. Alors qu'à 350°C, le taux de décomposition atteint 86 %. Ainsi, plus la température augmente, plus le taux maximum de décomposition de résine est atteint rapidement (la cinétique est plus rapide).

Le taux de décomposition atteint quasiment 100 % après 30min de temps de réaction à 280°C et 350°C. D'autre part, un deuxième domaine [30-120 min] dont le début est marqué par le point d'inflexion montre qu'après avoir éliminé toute la résine, le taux de décomposition reste stable entre 45 et 120min pour les trois températures compte tenu des barres d'erreur. Les images MEBE dans la figure 3.13 montrent la morphologie des fibres obtenues. Pour les essais 280°C et 310°C, 30min, il est observé quelques dépôts de résine restante principalement sur celles obtenues à 280°C (3.13(a)). Néanmoins, les fibres apparaissent propres surtout à 350°C et notamment, elles semblent indemnes de fissures apparentes en surface.

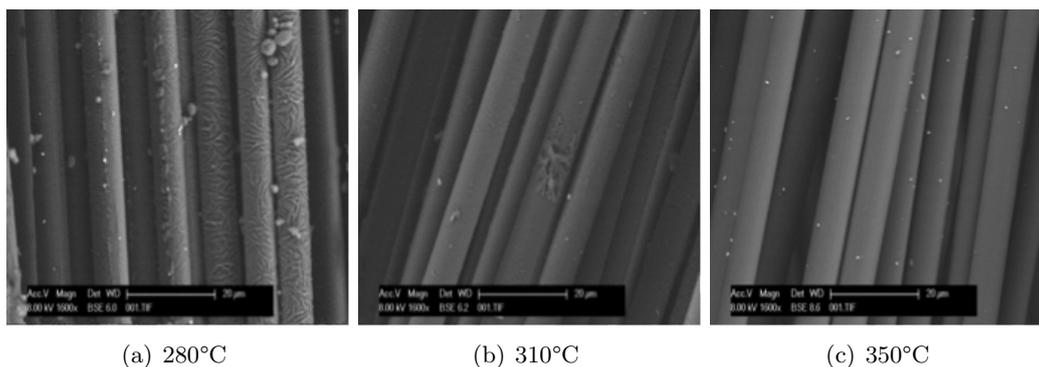


FIGURE 3.13 – Images MEBE des fibres récupérées après traitement en eau par solvolyse à (a) 280°C, (b) 310°C et (c) 350°C, 25 MPa après 30min.

Taux de carbone. Le Carbone Total (CT), mesuré en phase liquide, correspond majoritairement au carbone organique car le Carbone Inorganique (CI) ne dépasse pas 0,77 %. La figure 3.14 présente le taux de Carbone Total (CT) (voir équation 2.22 du chapitre 2) dans la phase liquide en fonction du temps de réaction.

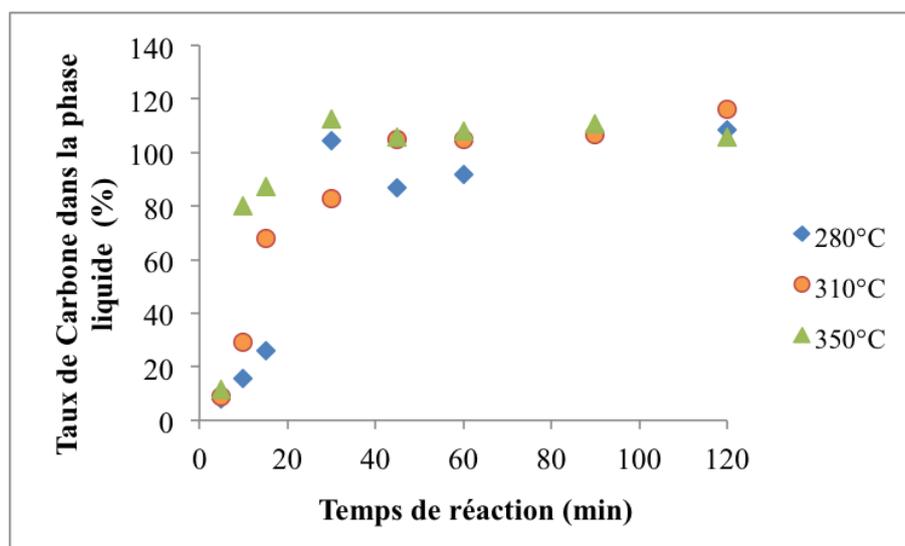


FIGURE 3.14 – Taux de carbone total dans la phase liquide en fonction du temps de réaction à 280°C, 310°C et 350°C et 25 MPa pour des temps de réaction allant de 5 à 120min

La quantité de CT augmente proportionnellement avec la température et le temps de réaction. La phase liquide est plus riche en carbone à 350°C qu'à 310 et 280°C. A 280°C,

le taux de carbone augmente de 25 % après 15min pour atteindre un maximum de 104 % à 30min, mais diminue légèrement à 45 et 60min et augmente de nouveau jusqu'à 105 % à 120min. La diminution du taux de carbone entre 30 et 90min peut être due à la saturation de la solution en composés organiques (peut être des oligomères, dimères ou monomères) ce qui favoriserait la réaction inverse de repolymérisation. A 310°C, le taux de carbone atteint 68 % en seulement 15min. A 350°C, le processus de décomposition est plus rapide : le taux de carbone atteint un maximum de 80 % en 10min. Ces variations sont cohérentes avec l'évolution de la résine éliminée en fonction du temps de réaction présentée à la figure 3.12.

Conversion en eau supercritique

La figure 3.15 représente le taux de décomposition de la résine (voir équation (2.3) du chapitre 2) en fonction du temps de réaction pour les températures 380, 400, 425, 450, 500, 550 et 600°C.

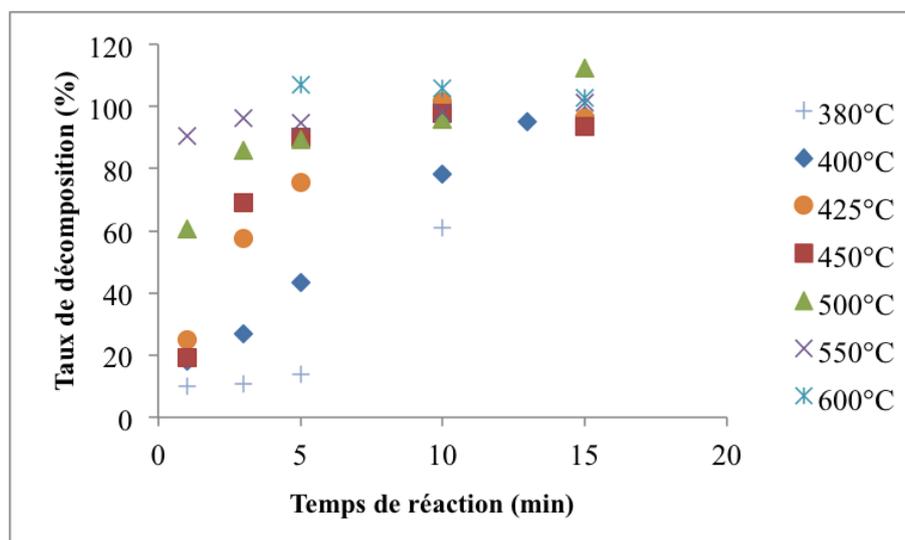


FIGURE 3.15 – Taux de décomposition en fonction du temps de réaction à 380°C, 400°C, 425°C, 450°C, 500°C, 550°C et 600°C et 25 MPa pour des temps de réaction de 1 à 15min.

Dans le premier intervalle [1-5min] à 380°C, le taux de décomposition augmente lentement de 10,14 à 13,78 % en masse. Ensuite, il augmente rapidement de 13,78 à 94,76 % en masse de 5 à 15min. L'évolution diffère à 400°C (26°C au-dessus du point critique). Malgré un écart relativement faible entre les deux températures, les comportements s'avèrent différents. La conversion démarre nettement plus rapidement à 400°C qu'à 380°C. A des températures de 400°C et supérieures, le taux de décomposition augmente avec la température rapidement : il atteint au bout de 5min 43,35 %, 75,38 %, 90,15 %, 89,30 % et 94,76 % en masse respectivement pour 400°C, 425°C, 450°C, 500°C et 550°C et atteint 107,00 % à 600°C. Au-delà de 10min, la réaction est terminée pour toutes les températures testées sauf à 400°C. Pour des températures supérieures à 450°C, la résine se dissout complètement dans l'eau très rapidement. Dans ces conditions, il n'y a pas de gaz produit. Afin d'étudier la cinétique de réaction de décomposition, la gamme de température choisie va de 400 à 450°C. La figure 3.16 montre les images MEBE des fibres récupérées dans ces conditions. Les fibres semblent propres ayant un état proche de celui des fibres vierges. Des particules blanches sont observées sur la surface des fibres. Les micro-analyses EDS confirment que ces particules sont attribuées au Titane. Dans la littérature, le Titane peut

provenir des impuretés présentes dans le précurseur PAN [Dupupet, 2008] ou du traitement de surface réalisé sur les fibres pour améliorer la compatibilité chimique entre la fibre et la résine [Zhang, 2015].

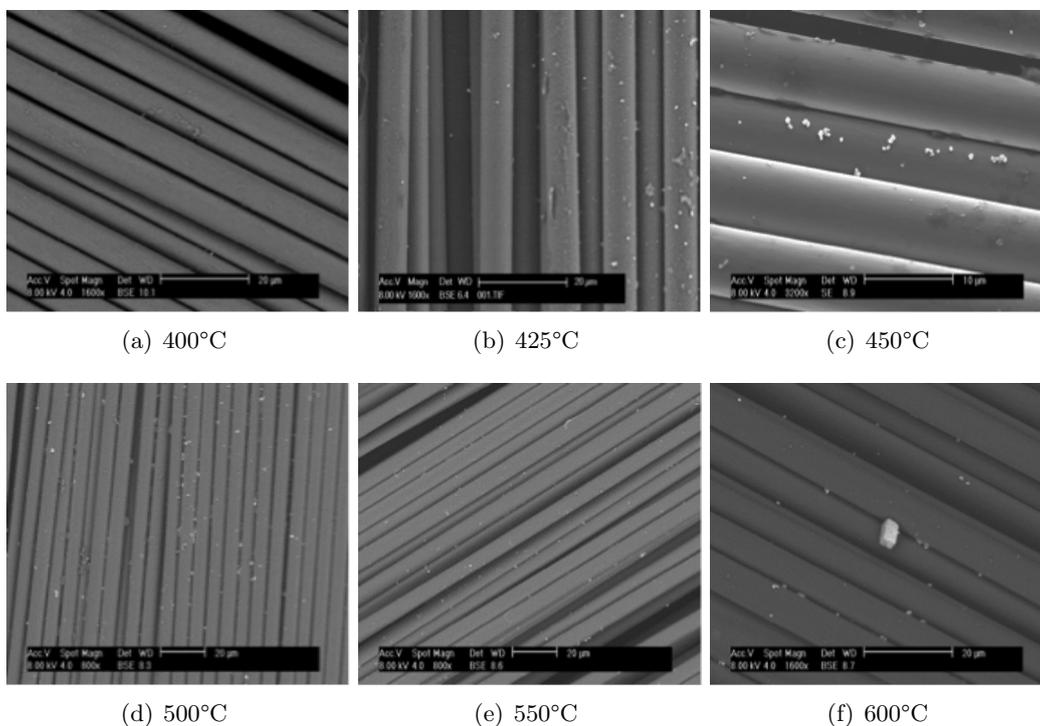


FIGURE 3.16 – Images MEBE des fibres récupérées après traitement en eau par solvolyse à (a) 400°C, (b) 425°C et (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C et (f) 600°C 25 MPa et au bout de 15min.

Ces images montrent que les fibres ne sont pas dégradées ou fissurées. Il n'existe pas de défauts ou des trous susceptibles d'être causés par ces conditions contrairement au cas de la pyrolyse (Température = 500°C, temps du palier isotherme = 120 min) [Ye et al., 2013] montré dans la figure 3.17.

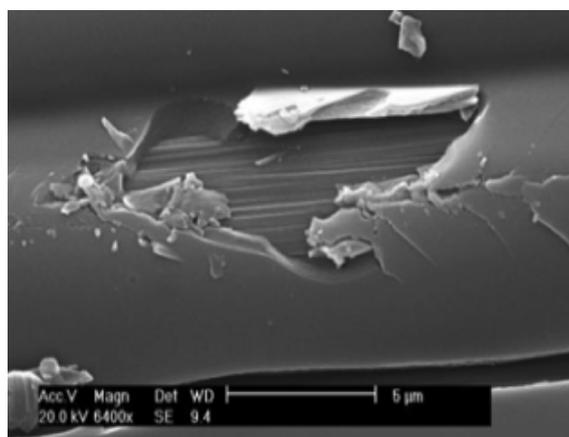


FIGURE 3.17 – Image MEBE des fibres récupérées après traitement par pyrolyse [Ye et al., 2013].

A partir de 500°C, on commence à générer de la phase gazeuse. Il a été reporté

que les hautes températures (≥ 500 °C) favorisent la gazéification, alors que les basses températures favorisent plutôt la liquéfaction ([Kruse and Dinjus, 2007], [Simag et al., 2003]). Les réactions ioniques doivent être améliorées dans des conditions sous-critiques tandis que les réactions radicalaires sont plutôt favorisées dans l'eau supercritique. Selon nos résultats, dans les conditions sous-critiques, l'évolution est quasiment linéaire pendant les premiers temps de réaction. Le temps requis pour parvenir à l'élimination de la résine est supérieur à celui dans les conditions supercritiques. Ce qui signifie que la cinétique a été améliorée avec la température et l'état de l'eau. La section 5.1 du chapitre 5 aborde l'étude de la cinétique dans les conditions de l'eau sous- et supercritique.

Comme discuté précédemment, la cinétique de la transformation de la résine est plus rapide à 400°C et encore plus à partir de 450°C, puisque l'état des fibres récupérées au bout de 15 min de temps de réaction à 400°C est équivalent à celui des fibres récupérées au bout de 30 min à 350°C. Au-delà de la température, qui du point de vue de la cinétique des réactions engagées a bien l'impact attendu, d'autres phénomènes peuvent entrer en jeu pour expliquer ces différences. Le réacteur batch utilisé n'est pas agité et de ce fait, le transfert de matière peut être limitant. Cependant, comme l'eau portée à 400°C et 25 MPa est à l'état supercritique, les propriétés de diffusivités dans ce milieu sont différentes. De plus, lorsque l'eau change d'état, une convection naturelle apparaît qui peut localement améliorer le transfert thermique et le transfert de matière. La question de l'état de l'eau est donc un point important pour comprendre la réactivité, puisqu'il oriente des mécanismes réactionnels de type ioniques ou radicalaires et modifie radicalement les conditions de diffusivité et donc de transfert de matière. Les bulles de vapeur d'eau peuvent améliorer aussi en partie le transfert. Cependant, la réactivité de la résine est différente en présence de vapeur d'eau puisque la diffusivité et les réactions hétérogènes S/L ou S/G ne sont pas nécessairement de même nature, comme montré à la section 3.2. Cette étude montre donc que la cinétique est améliorée avec la température, mais que le temps de réaction impacte de manière significative l'efficacité du procédé, puisque le taux d'élimination de la résine est variable dans le domaine 30-120 min. Un phénomène de repolymérisation lié à la saturation de la solution a été évoqué, et l'établissement des bilans matières va permettre de l'étudier.

3.4 Etablissement des bilans matière et carbone

Cette étude est centrée sur l'effet du temps de réaction choisi entre 15 et 120 min, sur le taux de résine éliminée et sa variation. Pour chaque expérimentation, les phases solides ont été séchées et pesées, afin de pouvoir établir le bilan matière. Le carbone total des phases liquides résultantes a été mesuré afin d'évaluer le bilan carbone.

3.4.1 Quantification de la résine résiduelle sur les fibres récupérées

L'influence du temps de réaction est évaluée au travers du calcul du bilan matière pour deux conditions de température référant à deux états de l'eau (sous et supercritique). Il est important de noter que le bilan matière est basé sur une valeur moyenne de masse de résine obtenue à partir des masses de composites introduits dans l'autoclave avant réaction et sur la réalisation de plusieurs essais. La matière première traitée, le rebut de fabrication, a une quantité de résine variable qui induit automatiquement une certaine variabilité de résultats entre les essais et donc une erreur minimale dans le calcul du bilan matière. La figure 3.18 et la figure 3.19 présentent le taux de résine éliminée (équation (2.3) du chapitre 2) après solvolysé du composite à 350 et 400°C durant 15 à 120 min.

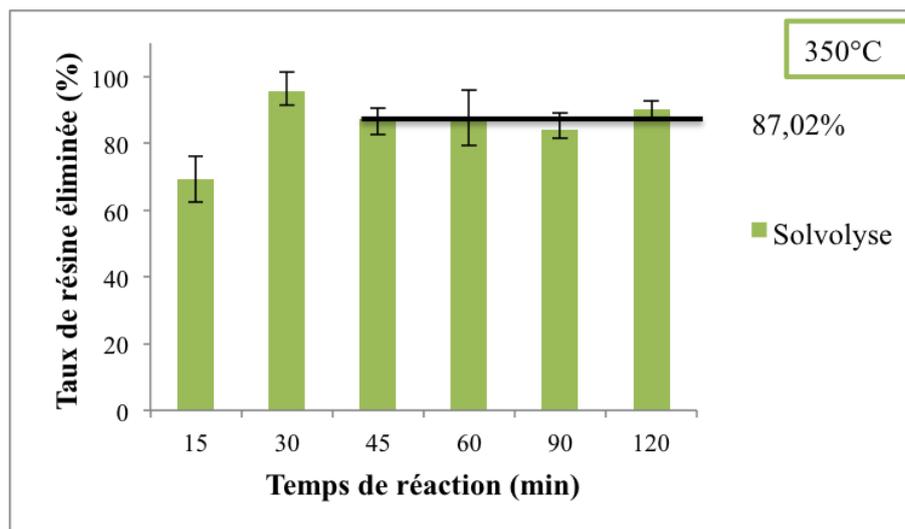


FIGURE 3.18 – Taux de résine éliminée en fonction du temps de réaction à 350°C.

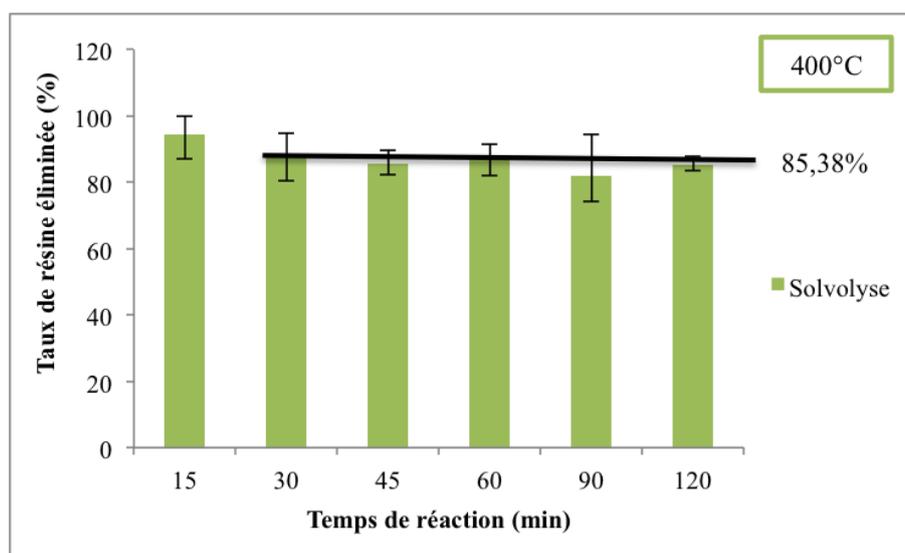


FIGURE 3.19 – Taux de résine éliminée en fonction du temps de réaction à 400°C par solvolyse

Tout d'abord, la figure 3.18 montre que la quantité de résine éliminée au cours de la réaction en conditions d'eau sous critique est modérée à 15 min (69,21 % de la masse de résine éliminée) et augmente jusqu'à 95,54 % au bout de 30 min de réaction qui représente un pic maximum de la courbe. En effet, à partir de 45 min de temps de réaction, les valeurs du taux de résine éliminée diminuent légèrement autour d'une valeur moyenne de 87,02 % (valeurs calculées entre 84,03 et 90,07 %). L'optimisation des incertitudes sur ces mesures (barres d'erreur sur les diagrammes) laissent penser que le taux de résine éliminée reste stable au delà de 45min pour la température 350°C. Les expériences menées en conditions d'eau supercritique sont reportées à la figure 3.19 et démontrent que la résine est rapidement éliminée après 15 min de réaction (94,61 %) puis ce taux se stabilise autour de 85,38 % (valeurs calculées entre 81,93 et 87,56 %). Cette tendance observée pourrait s'expliquer de deux manières. D'un côté, pour des temps de réaction longs, la solution peut se saturer en résine ou en intermédiaires réactionnels dissous, ce qui peut limiter le transfert de matière de la résine vers le solvant. Chen *et al.* [Chen *et al.*, 2010]

ont montré que la dégradation catalytique du PA6 (feuille de polymère) en milieu d'eau sous-critique est achevée en 25 min à 330°C. Dans leurs conditions, le ratio eau/PA6 était de 15 mL/g, ce qui est la moitié du ratio utilisé pour nos expériences (350°C). Il apparaît alors que la saturation de la solution en molécules organiques n'a pas eu d'impact significatif sur la décomposition de la résine. Par ailleurs, Liu *et al.* [Liu et al., 2012] ont travaillé sur des résines thermodurcissables renforcées de fibres de carbone en eau aux conditions sous-critique (315°C, 10,5 MPa, 30 min) et ont déduit que les additifs (KOH et phénol) ont amélioré le pourcentage d'élimination de résine de 12 à 95 %. Ceci indique alors que la composition de la phase liquide au cours de la réaction peut améliorer ou décroître le rendement de la réaction. D'un autre côté, la forte teneur en matière organique dans la solution liquide peut entraîner des phénomènes de repolymérisation, comme discuté par Yildirim *et al.* [Yildirim et al., 2014]. En augmentant le temps de réaction, les phénomènes de repolymérisation sont d'autant plus probables ([Toledano et al., 2014], [Fang et al., 2008] [Roberts et al., 2011]). En effet, la repolymérisation est induite par la réaction des phénols avec des molécules de plus petite taille telles que des aldéhydes et conduit alors au dépôt de char sur les fibres [Boucard, 2014]. Dans ce cas, la perte de masse de la phase solide diminue au lieu de se stabiliser à une valeur maximale.

Pour caractériser la masse de résine résiduelle sur les fibres récupérées, et donc obtenir un bilan matière, la mesure de cette masse résiduelle a été réalisée avec la procédure d'attaque acide. Cette procédure est efficace dans le cas du composite PA6 pour éliminer l'ensemble de la résine du composite. Le tableau 3.6 montre la perte de masse due à l'oxydation par attaque acide réalisée sur les résidus solides issus de la solvolyse. Ces pertes de masse sont significatives (6,88 et 9,78 %) aux conditions de 350°C et pour un temps de réaction de 15 et 30 min. Mais de manière surprenante, on note que le bilan matière n'atteint pas 100 % à 350°C pour 15 min de temps de réaction. Pour toutes les autres conditions, la perte de masse due à l'oxydation se situe entre 0,6 et 3,5 %, ce qui ne permet pas non plus de boucler le bilan matière. La perte de masse correspondant à cette oxydation reste faible et la résine de PA6 restante ne semble pas être complètement réactive vis-à-vis de cette procédure. Or, cette oxydation est efficace vis-à-vis de la résine de PA6, mais ne l'est pas nécessairement pour tous types de résine. En particulier, la dégradation de la résine ou bien une repolymérisation à la surface des fibres ne résulte pas nécessairement en une molécule ayant la nature chimique du PA6. La faible réactivité lors de l'oxydation semblerait donc indiquer que la masse restante sur les fibres récupérées n'est chimiquement pas assimilable à du PA6 et donc pourrait provenir de phénomènes de repolymérisation. Dans ce contexte, le char formé sur la surface des fibres semble être peu réactif vis-à-vis de l'attaque acide. Cette hypothèse est envisageable puisque cette procédure d'oxydation n'est pas efficace, par exemple, pour oxyder le polyphénylène de sulfure qui contient un noyau benzénique [Nunes, 2015]. Cette procédure a en définitive une efficacité limitée pour pouvoir établir notre bilan matière à cause d'un éventuel phénomène de repolymérisation. Pour vérifier cette hypothèse, une des voies est la comparaison de la perte de masse avec la quantité de carbone dissous.

3.4.2 Quantification du carbone dissous dans la phase aqueuse

La figure 3.20 et la figure 3.21 présentent le taux de carbone total éliminé de la résine vers la phase liquide calculé selon l'équation 2.22 du chapitre 2. En rappel, dans notre cas, le carbone inorganique est négligeable (1,3 % environ). La mesure du carbone total nous permet donc de connaître d'emblée le taux de carbone organique présent dans la phase liquide dans les deux régions sous-critique et supercritique de l'eau.

TABLE 3.6 – Perte de masse de résine par attaque acide appliquée sur les fibres récupérées de solvolysse.

Température (°C)	Temps (min)	Perte de masse (%)
350°C	15	6,88
	30	9,79
	45	0,61
	60	3,49
	90	0,91
	120	3,82
400°C	15	1,33
	30	0,00
	45	2,36
	60	0,95
	90	1,09
	120	1,97

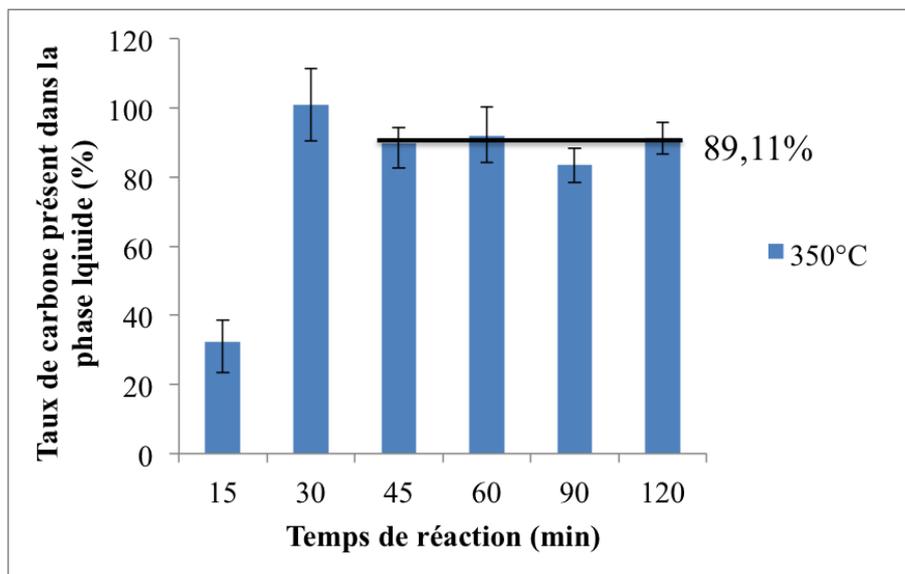


FIGURE 3.20 – Taux de carbone éliminé vers la phase liquide en fonction du temps de réaction à 350°C par solvolysse (sous-critique).

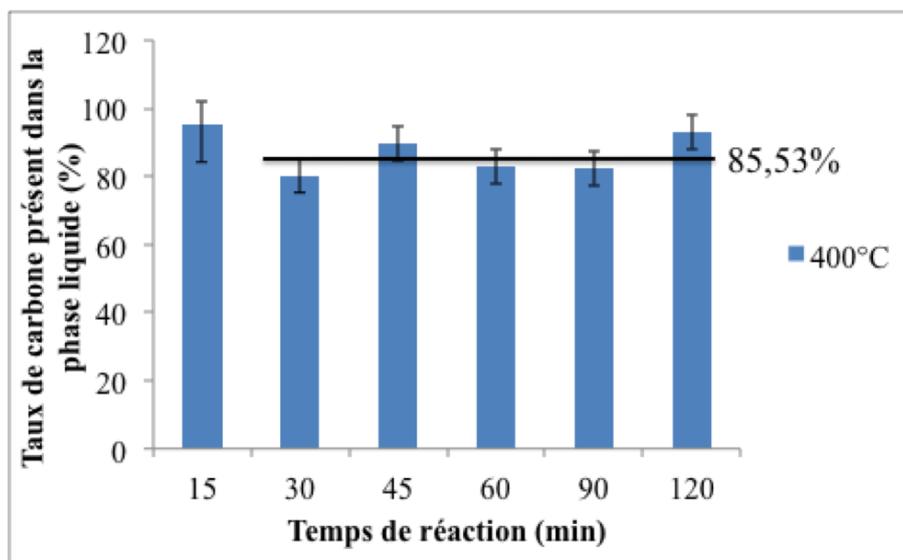


FIGURE 3.21 – Taux de carbone éliminé vers la phase liquide en fonction du temps de réaction à 400°C par solvolyse (supercritique).

Aux conditions d'eau sous-critique (figure 3.20), le taux de carbone total récupéré dans la phase liquide augmente progressivement jusqu'à 32,48 % à 15min puis atteint 100 % après 30 min de temps de réaction. Au-delà de 30 min, ce taux diminue et se stabilise à une valeur moyenne de 89,11 % (valeurs mesurées entre 83,41 et 91,83 %). La variation du taux de carbone récupéré dans la phase liquide suit le même profil que la perte de masse en résine (figure 3.18).

De même, en condition supercritique, la figure 3.21 montre que le taux de carbone total éliminé de la résine par solvolyse atteint plus de 95 % dès 15 min de réaction puis diminue et se stabilise à des valeurs comprises entre 80,21 et 92,93 %. La valeur moyenne du taux de carbone résultante pour les temps de réaction compris entre 30 et 120 min correspond à 85,53 %. L'allure générale du diagramme est en cohérence avec celui qui représente la masse de résine éliminée (figure 3.19). Dans les deux cas, on remarque principalement que le taux de résine éliminée et le taux de carbone transféré vers la phase liquide suivent les mêmes tendances. Il apparaît donc que la résine éliminée et plus particulièrement la matière organique de la résine est retrouvée sous forme de carbone organique dans la phase liquide. Par conséquent, les réactions mises en jeu au cours de la solvolyse semblent être plutôt de type dépolymérisation que dégradation. D'autre part, cette variation vers une diminution de la masse de la résine après un passage par un maximum semble bien corroborer l'hypothèse d'une repolymérisation avec dépôt de char sur les fibres récupérées. On note cependant à la figure 3.21 que la valeur moyenne calculée n'entre pas dans la barre d'erreur des expérimentations réalisées avec un temps de réaction de 120 min. Il semblerait donc que le taux de carbone organique dans la phase liquide augmente à 120 min. Il s'agirait alors d'un phénomène dû à la redissolution du char préalablement déposé à la surface ou bien à la formation de molécules dans la phase gazeuse. Cette dernière hypothèse semblerait la plus probable. En effet, Nizamuddin et al. [Nizamuddin et al., 2016] ont montré que le taux d'hydrochar formé à partir de coques de palme diminue avec le temps de carbonisation pour former des composés organiques gazeux. Cependant, la quantité de gaz est trop faible pour être mesurée.

D'après les mesures de la masse de résine éliminée et de la quantité de carbone total récupéré au cours du temps de réaction présentés dans les deux graphes des figures 3.18 et

3.20, il en résulte qu'en conditions sous-critiques, au bout de 30min, un maximum de 95,54 % de résine est éliminé. En revanche, en conditions supercritiques, un temps de réaction de 15min suffit à éliminer 94,61 % de résine. Par conséquent, la cinétique en eau supercritique est plus rapide. Au-delà de 30min en eau sous-critique et 15min en eau supercritique, les taux de résine éliminée apparaissent stables (entre 85 et 87 %). Cette stabilité pourrait s'expliquer par deux hypothèses :

1. la solution est saturée en composés organiques issus de la conversion de la résine ;
2. une repolymérisation conduit au dépôt de char en surface des fibres.

Pour des temps courts, 15 min à 350°C, il est impossible d'approcher le bilan matière car la quantité de carbone dissous est faible (32%) et la quantité de résine éliminée est supérieure à 60%. Pour ce cas en particulier, on pourrait penser que la résine a éventuellement été éliminée mais se retrouve dans la solution aqueuse sous une forme solide : colloïdes, particules fines... dont la masse ne serait ni mesurée en phase solide avec les fibres récupérées, ni avec le carbone organique aqueux car les particules n'auraient pas été injectées.

En parallèle, le taux de carbone récupéré en phase liquide présente les mêmes profils que le taux de résine éliminée. L'allure générale des courbes de taux de résine éliminée et de taux de carbone en phase liquide pencherait donc pour l'hypothèse de repolymérisation. Par ailleurs, il semble qu'il y ait une augmentation du taux de carbone dans la phase liquide à 400°C, 120 min, laissant supposer une dégradation de la couche de char issue de la repolymérisation.

Il résulte donc de cette étude, en regard du taux de résine éliminée et de la distribution du carbone, qu'il est nécessaire de vérifier qu'il existe réellement un phénomène de repolymérisation aux temps longs (gain en masse et résidu de résine non réactif) et une redissolution du char formé à 120 min, 400°C.

3.5 Discussion générale sur l'étude paramétrique

Dans cette partie, l'objectif était de réaliser une étude paramétrique centrée sur la variation de conditions de température et de temps de réaction dans un réacteur batch. Les températures ont été choisies de manière à réaliser la solvolysse en conditions d'eau sous-critique (280, 310, 350°C et 25 MPa) et d'eau supercritique (380, 400, 450, 425, 500, 550, 600°C et 25 MPa). Les temps de réaction ont été choisis entre 1 et 120 min. L'efficacité du procédé a été évaluée au travers de la mesure de la masse de résine éliminée et vérifiée par l'analyse de la morphologie des fibres récupérées.

En eau sous-critique, le taux de décomposition de résine a atteint 99,34 % et 86,82 % en masse respectivement à 280 et 310°C au bout de 30min. Même si la résine semble avoir entièrement disparu à 280°C, les images MEBE des fibres récupérées (voir figure 3.13(a)) montrent un dépôt de résine résiduelle à la surface des fibres. La condition 350°C, 30 min a été sélectionnée comme meilleure condition en eau sous-critique, elle correspond à une élimination totale de la résine observée à l'échelle macroscopique (perte de masse) et microscopique (imagerie MEBE).

En eau supercritique, plusieurs conditions ont été étudiées (380, 400, 425, 450, 500, 550, 600°C). Après 15 min de temps de réaction, la résine est totalement éliminée. Cependant, l'évolution du taux de décomposition à 380°C de 1 à 15 min est relativement lente. En effet, cette température est assez proche du point critique et pour des temps de réaction assez courts (cinq premières minutes), il semble que la transition phase liquide vers la phase supercritique ne soit pas effective. La condition 400°C, 15 min permet d'éliminer la totalité

de la résine (perte de masse maximale et résine éliminée visuellement au microscope). Economiquement, cette condition est intéressante car elle permet de limiter la quantité d'énergie consommée pour la chauffe. Au-delà de 500°C, il apparaît une phase gazeuse, elle-même valorisable en tant que vecteur énergétique.

Ainsi jusqu'à 500°C, la comparaison des taux de résine éliminée et des taux de carbone récupérés dans la phase liquide indique que la réaction mise en jeu est une décomposition de la résine en molécules organiques solubles. Ceci peut être une dépolymérisation de manière anarchique, ou suffisamment organisée pour donner lieu à la récupération du monomère. Au-delà de 500°C, la décomposition est accompagnée d'une gazéification en molécules énergétiques (H_2 , CO, hydrocarbures) et d'une dégradation (minéralisation) conduisant à la production de CO_2 .

Dans les deux milieux (eau sous et supercritique), l'augmentation du temps de réaction pendant la solvolyse a montré qu'après l'atteinte d'un taux maximal d'élimination de la résine, ce taux diminuait puis réaugmentait. Cette tendance a aussi été observée pour la quantité de carbone récupérée dans la phase liquide. Ainsi, ce phénomène pourrait s'expliquer par une repolymérisation, due à une saturation de la solution en matière organique. Après 120 min de temps de réaction, le phénomène s'inverse et pourrait s'expliquer par une redissolution de cette couche issue de la repolymérisation.

Dans la littérature, peu de travaux relatent d'un bilan matière ou d'un bilan carbone effectué lors des études de solvolyse de composite à fibres de carbone. Bien que les bilans ne soient pas aisés à réaliser, ce travail a été riche en informations complémentaires. En effet, pour l'expérience menée à 350°C pendant 15 min, la masse de résine éliminée est de l'ordre de 69 % alors que la quantité de carbone mesuré en solution ne représente que 40 % de la résine initiale. Cette expérience met alors en évidence la possibilité d'une élimination non chimique, qui pourrait être mécanique (décollement) ou physique (fusion/solidification), et qui pourrait s'initier à basse température. La deuxième information intéressante tirée de ces expériences est que la procédure normée efficace pour éliminer et quantifier la résine de PA6 s'avère inefficace sur la résine résiduelle. Ceci est probablement dû à une modification de la nature chimique de cette résine résiduelle. Ce caractère réfractaire est très probablement initié par la présence de cycles aromatiques, issus de la repolymérisation des molécules organiques à partir de la phase aqueuse saturée.

Conclusion du troisième chapitre

Ce chapitre a permis d'étudier le procédé de solvolysé appliqué au composite à fibre de carbone. L'accent a d'abord été mis sur la caractérisation du procédé batch puis sur l'étude paramétrique du temps de réaction et de la température. Il en résulte que :

- L'élimination de la résine est plus efficace à 350°C lorsque l'eau est en phase liquide ou liquide/vapeur par rapport à la phase vapeur, alors que la diffusivité en phase vapeur est significativement plus élevée ;
- Le ratio masse de composite / volume d'eau doit être suffisant pour que l'eau agisse comme réactif et solvant. Donc le paramètre ratio est plus influant que le paramètre diffusivité.
- Des conditions optimales de température et temps de réaction permettant d'éliminer la totalité de la résine seraient 350°C, 30 min (95,54 %) et 400°C, 15 min (94,61 %) ; ces conditions limitant l'énergie requise pour la chauffe ;
- Jusqu'à 500°C, la résine se transforme en composés organiques solubles, on parle alors de dépolymérisation. Au-delà de 500°C, la gazéification en composés énergétiques et en CO_2 devient quantifiable ;
- Le procédé batch souffre d'une saturation en composés organiques, ce qui semblerait entraîner une repolymérisation après un certain temps de réaction (variable en fonction de la température de réaction). Cette hypothèse s'appuie sur la diminution du taux d'élimination conjointement avec une diminution du taux de carbone récupéré dans la phase liquide, et l'inefficacité de la procédure normée de quantification de la résine PA6 (procédure inefficace sur un polymère contenant des cycles aromatiques) ;
- Avec la résine de PA6, l'eau pénètre aisément, à basse température et temps courts, un lit de composite pour éliminer la résine sur toutes les plaques ;
- Pour des temps courts à 350°C, la dépolymérisation ne semble pas être le seul phénomène, la résine de PA6 pourrait être éliminée en des composés organiques non solubles et non quantifiés dans les expériences présentées. Cette hypothèse se base sur l'inadéquation entre le taux de résine éliminée et le taux de carbone mesuré en phase liquide.

La décomposition de la résine apparaît alors comme un processus qui peut être réalisé en des temps de réaction relativement courts, même dans un réacteur batch. Ceci est en accord avec les résultats de Chen *et al.* [Chen *et al.*, 2010] qui ont montré que la dégradation catalytique du PA6 (feuille de polymère) en milieu d'eau sous-critique était achevée en 25 min à 330°C. Par ailleurs, ces résultats macroscopiques liés à la mesure de la perte de masse sont aussi en accord avec une préservation de la morphologie des fibres (voir figures 3.13 et 3.16). Il advient donc que ces conditions opératoires permettent de récupérer, à partir du composite à fibres de carbone/PA6, des fibres de carbone isolées possédant la même morphologie que celle des fibres vierges. Néanmoins, la viabilité du procédé repose sur la qualité mécanique des fibres récupérées. Le chapitre 4 va donc s'intéresser à caractériser la qualité des fibres récupérées, au travers des propriétés mécaniques et de la structure carbonée.

La solvolysé est un procédé efficace à des températures modérées, impliquant essentiellement des réactions de dépolymérisation. Une valorisation de la phase liquide riche en composés organiques est alors envisageable mais nécessite une étude approfondie de sa composition, notamment en monomère de caprolactame. Une étude chimique des solutions récupérées est alors nécessaire pour mettre en évidence la possibilité de valoriser la phase

liquide en plus de la réutilisation des fibres de carbone (chapitre 5). En étudiant la phase liquide il est aussi possible de suivre sa composition au cours du temps et donc de mieux comprendre le phénomène de repolymérisation. Une technologie de réacteur semi-continu, ou un réacteur batch catalytique, pourrait limiter la saturation de la solution en composés organiques et permettrait de limiter le phénomène supposé de repolymérisation. Dans le chapitre 5, une réaction catalytique dans le réacteur batch est étudiée.

Chapitre 4

Qualité des fibres récupérées en regard du procédé de solvolyse

Sommaire

4.1	Caractérisation des fibres vierges traitées (blancs)	103
4.1.1	Conservation/perte de masse	103
4.1.2	Analyse élémentaire CHNS	103
4.1.3	Analyse des propriétés mécaniques	104
4.2	Caractérisation des fibres récupérées	105
4.2.1	Morphologie	105
4.2.2	Analyse structurale par DRX	107
4.2.3	Analyse chimique par spectroscopie Raman	111
4.2.4	Analyse des propriétés mécaniques	123
4.3	Discussion générale sur la qualité des fibres récupérées	131

Introduction du quatrième chapitre

La viabilité du procédé de solvolyse, pour une industrialisation, n'est possible que si la qualité mécanique des fibres récupérées est assurée. Les propriétés mécaniques sont influencées par des dépôts de matière en surface, par la structure carbonée de la fibre, par sa composition chimique. . . Dans ce chapitre, le focus est porté sur la qualité des fibres récupérées au travers de la caractérisation des propriétés de surface (morphologie, composition), des propriétés de structure (structure carbonée en surface) et des propriétés mécaniques. La résistance à la traction des fibres vierges a été évaluée expérimentalement à $5170,95 \pm 716$ MPa, et sert de référence. Dans le chapitre précédent, toutes les conditions étudiées ont permis de préserver la surface des fibres de carbone. En effet, les analyses de microscopie électronique ne démontrent pas de cassures, fissures. . . correspondant à la consommation de la fibre de carbone. Cependant, la solvolyse peut ne pas être inerte vis-à-vis de la nanostructure des feuillets constituant la fibre de carbone. Des blancs, correspondant à la solvolyse des fibres vierges, ont ainsi été réalisés.

4.1 Caractérisation des fibres vierges traitées (blancs)

Pour évaluer la qualité des fibres et mieux comprendre les modifications observées, des blancs ont été réalisés. Pour ces expériences, la solvolysé a été appliquée aux fibres de carbone vierges à 350°C et 400°C pour différents temps de réaction.

4.1.1 Conservation/perte de masse

Le tableau 4.1 présente les résultats de perte de masse des fibres vierges traitées.

TABLE 4.1 – Perte de masse due au traitement par solvolysé.

T (°C)	t (min)	Perte de masse (%)
350°C	15	-1,67
350°C	30	0,00
350°C	45	0,00
350°C	60	0,00
350°C	90	0,00
350°C	12	0,00
400°C	15	-0,91
400°C	30	0,00
400°C	45	0,00
400°C	60	0,00
400°C	90	0,00
400°C	120	-0,34

Le tableau 4.1 montre que les fibres vierges n'ont quasiment pas perdu de masse après le traitement par solvolysé. Ceci indique que le procédé n'impacte pas la masse des fibres dans cette gamme d'étude. Même si la masse ne varie pas, il est important de vérifier les propriétés physico-chimiques et mécaniques des fibres.

4.1.2 Analyse élémentaire CHNS

Le tableau 4.2 présente les teneurs en Carbone, Hydrogène, Azote et Souffre des fibres vierges et des fibres solvolysées à 350°C et 400°C pour des temps de réaction allant de 15 à 120min. Tous les échantillons ont des teneurs similaires pour les quatre éléments chimiques. Ceci signifie que le procédé n'impacte pas la composition chimique des fibres.

TABLE 4.2 – Analyse élémentaire de CHNS sur les fibres vierges (FV) et les fibres vierges récupérées (FVR).

FV/ FVR	T (°C)	t (min)	<i>teneur_C</i> (%)	<i>teneur_H</i> (%)	<i>teneur_N</i> (%)	<i>teneur_S</i> (%)
FV	-	-	93,43	0,73	6,54	0,00
FVR	350°C	15	93,18	1,53	5,29	0,00
FVR	350°C	30	94,85	0,12	5,03	0,00
FVR	350°C	45	94,41	0,60	4,99	0,00
FVR	350°C	60	94,63	0,30	5,07	0,00
FVR	350°C	90	94,26	0,60	5,14	0,00
FVR	350°C	120	94,59	0,42	4,99	0,00
FVR	400°C	15	94,15	0,71	5,14	0,00
FVR	400°C	30	93,92	0,76	5,32	0,00
FVR	400°C	45	94,26	0,65	5,09	0,00
FVR	400°C	60	94,71	0,12	5,17	0,00
FVR	400°C	90	93,18	1,56	5,26	0,00
FVR	400°C	120	94,29	0,58	5,13	0,00

4.1.3 Analyse des propriétés mécaniques

Le tableau 4.3 représente les valeurs de préservation de résistances à la traction des fibres vierges traitées à 350°C et 400°C pour les temps 15, 30 et 120min. On note que le maximum de perte est évalué d'environ 16 %. Il apparait donc que le procédé impacte les propriétés mécaniques des fibres en terme de résistances à la traction dans ces conditions.

TABLE 4.3 – Résistance à la traction des fibres vierges traitées par solvolyse.

T (°C)	t (min)	Préservation de résistance à la traction (%)
350°C	15	83,8
350°C	30	89,6
350°C	120	96,5
400°C	15	93,1
400°C	30	97,0
400°C	120	88,5

4.2 Caractérisation des fibres récupérées

La perte de masse mesurée au cours du temps présentée dans le chapitre précédent section 3.4 a permis d'étudier le taux d'élimination de résine au cours du procédé. Cependant, il est important de vérifier la qualité de la fibre au sens des propriétés physico-chimiques et mécaniques.

4.2.1 Morphologie

La figure 4.1 présente les images MEBE des fibres récupérées par le procédé de solvolysé à 350 et 400°C, pour différents temps de réaction.

Après 15 min de temps de réaction à 350°C, la résine est encore clairement visible sur la surface des fibres. Cette observation est en accord avec la perte de masse en résine mesurée de 69 % (figure 3.18). Parmi toutes les images présentées, on note que c'est la seule condition opératoire permettant de mettre encore en évidence une quantité importante de résine. Au-delà de 30 min de temps de réaction à 350°C ou dès 15 min à 400°C, les fibres de carbone sont isolées les unes des autres et la résine est rarement visible localement. Cette observation est aussi en accord avec des taux de conversion de résine supérieurs à 80 % (figures 3.18 et 3.19). Les images MEBE de la figure 4.1 permettent aussi de montrer que les fibres de carbone, même pour des temps longs, ne sont pas dégradées puisque la morphologie cylindrique est conservée et la surface ne présente pas de fissures. Il semblerait donc que les calculs proposés pour établir le taux de résine éliminée (voir équation (2.3) du chapitre 2) et le taux de carbone récupéré en phase liquide (voir équation (2.20) du chapitre 2) correspondent effectivement uniquement à la résine de PA6. Par contre, des petites particules blanches ont été observées à partir de 30 min au MEBE. La micro-analyse a révélé la présence de particules de titane. Ces dernières peuvent provenir des charges additionnées lors de la fabrication du composite ou des impuretés présentes dans le PAN précurseur [Dupupet, 2008]. Ces informations ne sont pas données par le fournisseur pour être vérifiées. Les masses représentées par les minéraux ont été aussi évaluées (voir tableau 4.4) pour une majorité des expériences, mais ces masses sont faibles et ne représentent pas plus de 0,02 % de la masse de résine. Ces masses n'ont donc pas d'impacts significatifs sur les bilans matières présentés en section 3.4.

TABLE 4.4 – Masse des minéraux dans les échantillons traités à T=350°C et 25 MPa et à T = 400°C et P = 25 MPa.

Temps de réaction (min)	Taux de minéraux (%) à 350°C	Taux de minéraux (%) à 400°C
15	0,0000	0,0005
30	0,0000	0,0000
45	0,0246	0,0002
60	0,0112	0,0019
90	0,0055	0,0000
120	0,0019	0,0000

Macroscopiquement, le taux de résine éliminée n'est pas maximal. Compte tenu des taux de résine et de carbone éliminés (voir figures 3.18 et 3.19), il a été supposé une repolymérisation de surface pour des temps de réaction supérieurs à 30 min (400°C) et 45 min (350°C). Si on suppose une couche homogène de char sur l'ensemble des fibres, un calcul théorique approximatif peut être réalisé pour estimer l'épaisseur de la couche de char correspondant à la quantité de matière manquante dans le bilan matière (voir

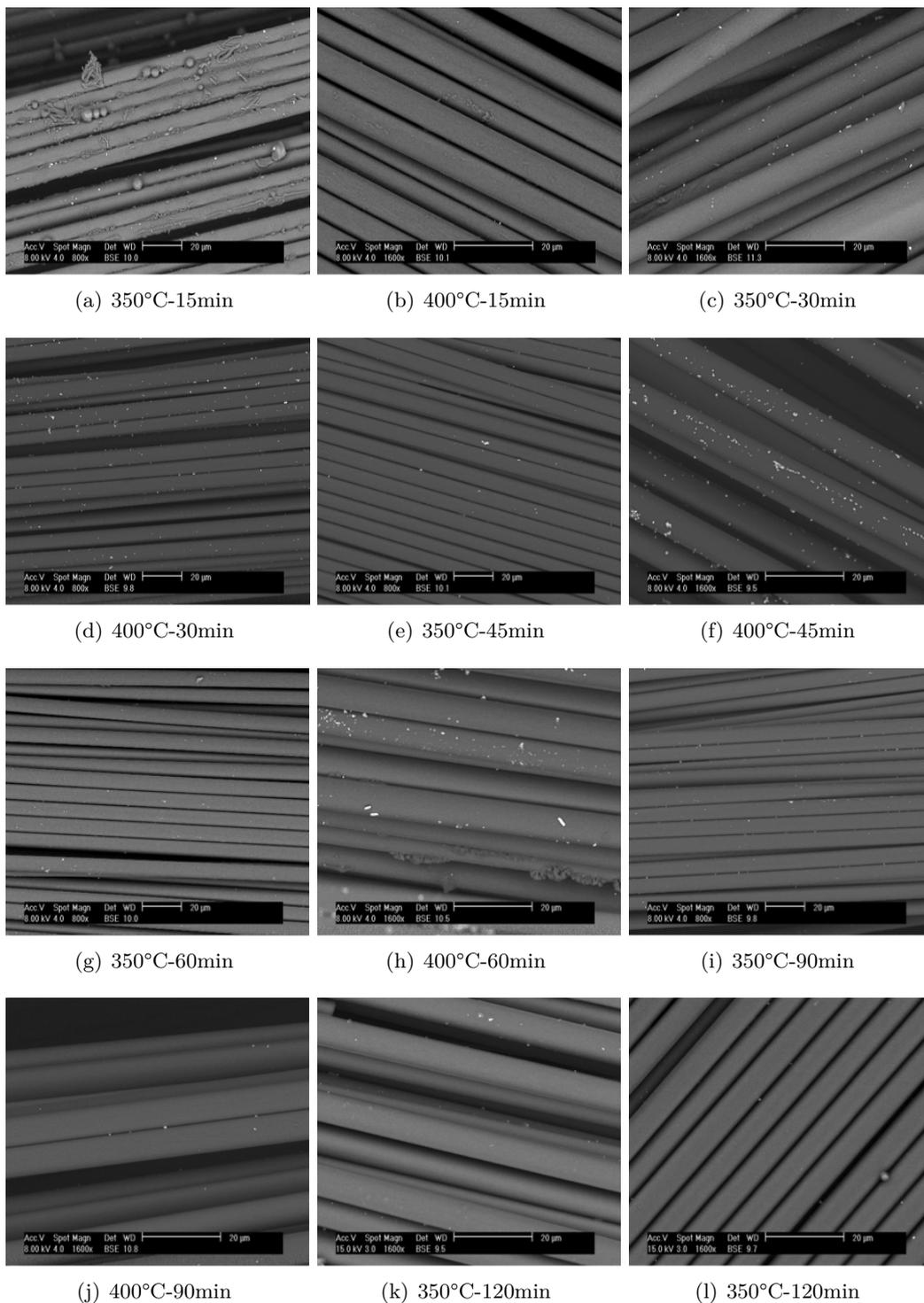


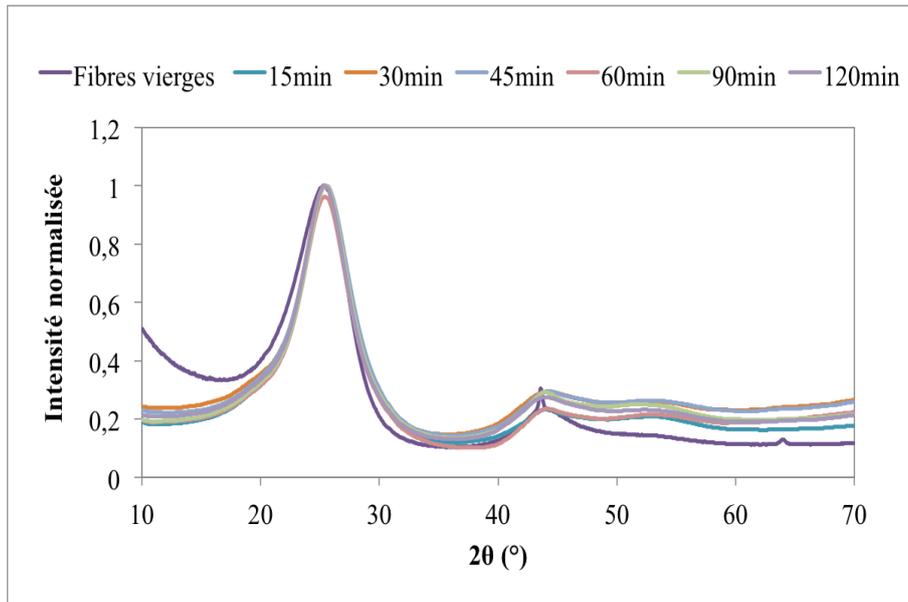
FIGURE 4.1 – Images MEBE des fibres récupérées après traitement en eau par solvolyse à (a) 350°C-15min, (b) 400°C-15min et (c) 350°C-30min, (d) 400°C-30min, (e) 350°C-45min et (f) 400°C-45min, (g) 350°C-60min, (h) 400°C-60min et (i) 350°C-90min, (j) 400°C-90min, (k) 350°C-120min et (l) 400°C-120min et 25 MPa.

calcul annexe F). Dans le cas de l'expérience (400°C, 25 MPa), les 15 % de masse restante correspondent à $5,85 \cdot 10^{-3}$ g de char (carbone amorphe) déposé à la surface des fibres.

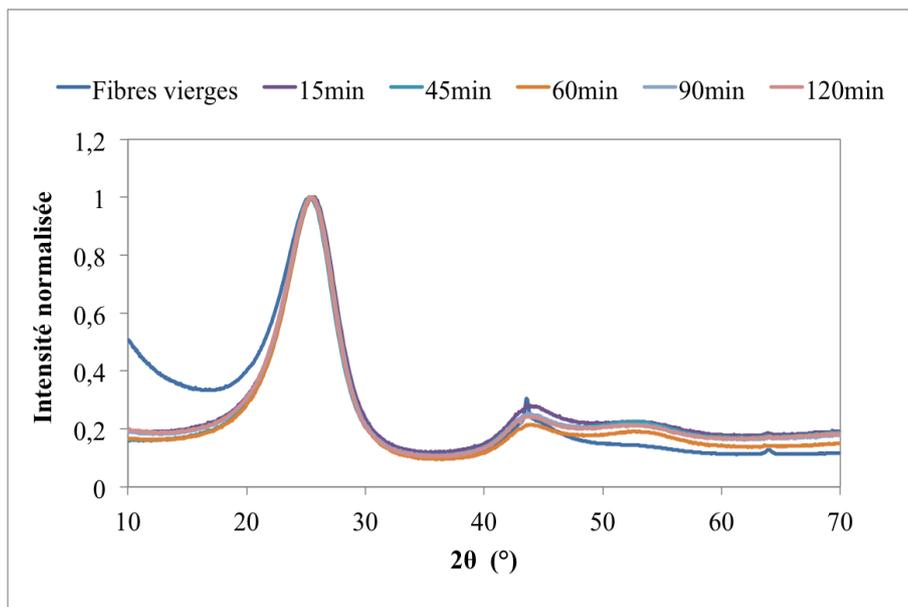
Sachant que le volume total de char est $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ et que le composite comporte 12 000 filaments, le volume de char sur un filament représente $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$. Par ailleurs, la surface d'un filament est égale à $0,7697 \text{ mm}^2$, l'épaisseur de cette couche de char issue du phénomène de repolymérisation peut être donc estimée à $0,3256 \text{ }\mu\text{m}$. En conséquence, le contraste chimique entre cette éventuelle couche polymérisée déposée en surface et la fibre de carbone ne peut donc pas être visible sur ces images. Pour cela, les fibres ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie RAMAN.

4.2.2 Analyse structurale par DRX

La figure 4.2 présente les spectres DRX obtenus en analysant les fibres récupérées à 350 et à 400°C, 25 MPa pour les temps de réaction allant de 15 à 120min.



(a) 350°C

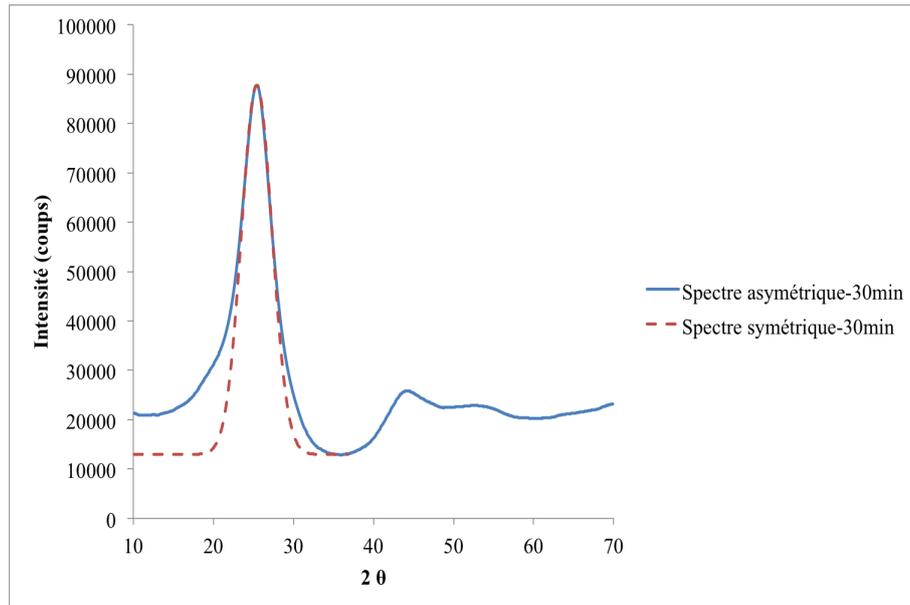


(b) 400°C

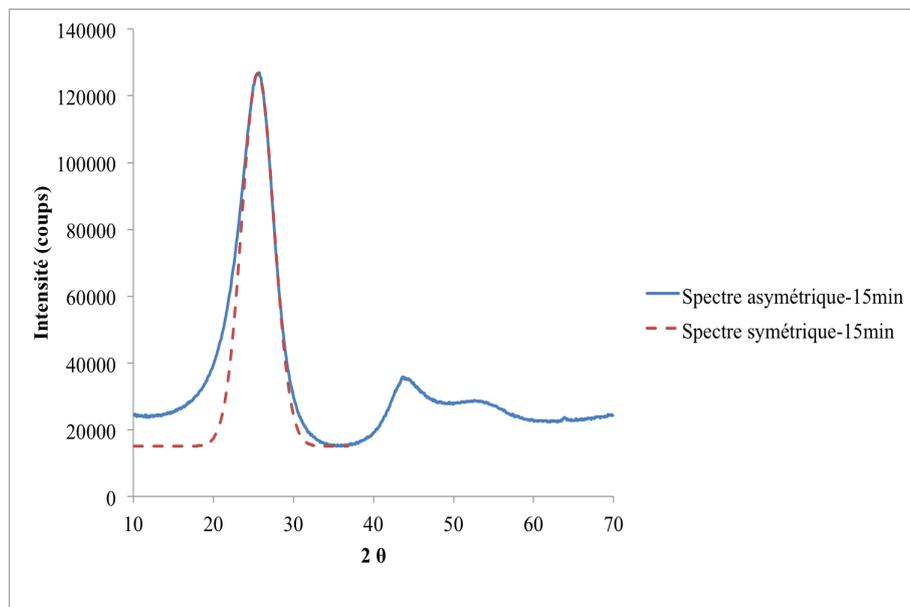
FIGURE 4.2 – Spectres DRX des fibres récupérées après traitement en eau par solvolyse à (a) 350°C, (b) 400°C et 25 MPa.

Tous les spectres sont composés de deux pics dont les intensités sont maximales à environ 25° et 43° qui sont attribués respectivement aux plans (002) et (100). La figure 4.2 montre que les spectres des fibres récupérées sont très proches de celui des fibres vierges. Par conséquent, la structure des fibres récupérées semble être proche de celle des fibres vierges. Pour un angle 2θ compris entre 42 et 46°, le pic marqué pour les fibres vierges a disparu sur les spectres des fibres récupérées. Ceci indique que l'orientation préférentielle des plans ne présente pas un empilement à long ordre et donc que l'empilement des plans de graphène perpendiculairement aux plans (101) et (100) est faible, formant des cristallites de petite taille. L'intensité de l'épaulement dû à la résine, observé dans le spectre du

composite (voir figure 3.4 du chapitre 3) est visiblement atténué autour de 20° d'angle 2θ . Cependant cet épaulement est plus marqué pour les fibres récupérées après les expériences à 350°C . Ceci indique qu'il n'y a plus de résine PA6 déposée sur les fibres à 400°C et que la part de résine résiduelle est de faible intensité sur les fibres récupérées à 350°C . Pour tous les spectres, on note que le pic correspondant au plan (002) du graphite reste asymétrique, indiquant la présence d'une structure turbostratique. Cependant, l'asymétrie sur le pic correspondant au plan (002) du graphite ne se manifeste pas de la même manière pour les fibres récupérées à 350 et à 400°C . Pour toutes les fibres récupérées à 350°C , le profil est équivalent à celui présenté en figure 4.3(a) (350°C , 30 min). Autour du maximum, une gaussienne représente bien l'allure du pic, sans asymétrie. L'asymétrie n'apparaît que dans la moitié basse du pic, et de chaque côté de la courbe gaussienne. Ainsi, l'épaulement qui pourrait correspondre à la résine résiduelle est facilement visible autour de $2\theta=20^\circ$. Pour les fibres récupérées à 400°C , les spectres de DRX sont identiques quel que soit le temps de réaction ; un exemple de spectre (400°C , 15 min) est présenté à la figure 4.3(b). La gaussienne basée sur la branche droite du pic représentant le plan (002) montre que la branche gauche est très peu superposée avec la gaussienne. En effet moins d'un quart de la hauteur de la branche gauche se superpose avec la gaussienne. Il apparaît donc que la partie turbostratique, créant l'asymétrie, est plus développée dans les fibres récupérées à plus haute température. Cette allure a été aussi observée pour les fibres vierges. Ainsi les fibres récupérées à 400°C ont une structure qui semble proche de la fibre de carbone, et les fibres récupérées à 350°C semblent contenir encore suffisamment de carbone aliphatique pour générer un épaulement aux faibles valeurs de 2θ .



(a) 350°C



(b) 400°C

FIGURE 4.3 – Spectres DRX des fibres récupérées après traitement en eau par solvolyse à (a) 350°C, (b) 400°C et 25 MPa.

Par ailleurs, le tableau 4.5 présente les largeurs à mi-Hauteurs et les distances inter-réticulaires entre les feuillets de graphène des fibres vierges et des fibres récupérées déterminées par la loi de Bragg (voir équation 2.10 du chapitre 2).

TABLE 4.5 – $LMH_{(002)}$ et $d_{(002)}$ des fibres vierges et des fibres récupérées à 350°C, 400°C et 25 MPa.

Composé	$Largeur \text{ à } Mi - Hauteur_{(002)} (LMH_{(002)}) (^\circ)$	$d_{(002)} (\text{Å})$
Fibres vierges	4,5081	3,4800
FV-350°C-15min	4,0727	3,5010
FV-350°C-30min	4,0378	3,5010
FV-350°C-45min	4,2754	3,4850
FV-350°C-60min	4,1461	3,5010
FV-350°C-90min	4,0503	3,4928
FV-350°C-120min	4,0378	3,5012
FV-400°C-15min	4,8003	3,4850
FV-400°C-45min	4,4130	3,5012
FV-400°C-60min	4,5190	3,5012
FV-400°C-90min	4,8003	3,5173
FV-400°C-120min	4,2754	3,5174

Le tableau 4.5 montre qu'il y a des différences au niveau des largeurs à mi-hauteurs et des distances inter-réticulaires. Les spectres des fibres récupérées ont globalement des LMH inférieures à celle des fibres vierges. Par contre, les distances inter-réticulaires ont des valeurs supérieures à celle des fibres vierges. Ceci est en accord avec les résultats de Jiang *et al.* [Jiang and Pickering, 2016]. En effet, Jiang *et al.* [Jiang and Pickering, 2016] ont trouvé que la distance d_{002} a augmenté de 0,345 à 0,347-0,349 nm et la hauteur moyenne d'empilement des couches de graphène a varié de 1,9 à 2,0 nm. Cette augmentation au niveau de la distance inter-réticulaire, dans nos résultats, traduit un éloignement des feuillets de graphène qui peut être dû à des inclusions d'oxygène provoquée par la couche de repolymérisation. Pour cela, les fibres vont être analysées par la spectroscopie Raman afin de vérifier les éventuelles modifications au niveau de la structure graphitique du carbone.

4.2.3 Analyse chimique par spectroscopie Raman

Dans le but de confirmer la stabilisation remarquée dès 30 min et de détecter la présence ou non de dépôt de résine, la spectroscopie RAMAN couplée au microscope confocal a été utilisée pour analyser les résidus solides récupérés après solvolysse. Les images MEBE montrent que le traitement par solvolysse n'implique pas des fissures ou brisures sur les fibres récupérées. Cependant, les résultats précédents mettent en évidence une modification structurelle de la résine à la surface des fibres. Pour cela, la spectroscopie Raman a été utilisée afin d'analyser cette éventuelle modification structurelle et déterminer l'hybridation du carbone. Dans la littérature, les bandes D et G, les bandes les plus larges, correspondent respectivement à des défauts dans les feuilles de graphène et à des structures graphitiques. La hauteur de la vallée correspond plutôt à une structure amorphe (voir figure 4.4).

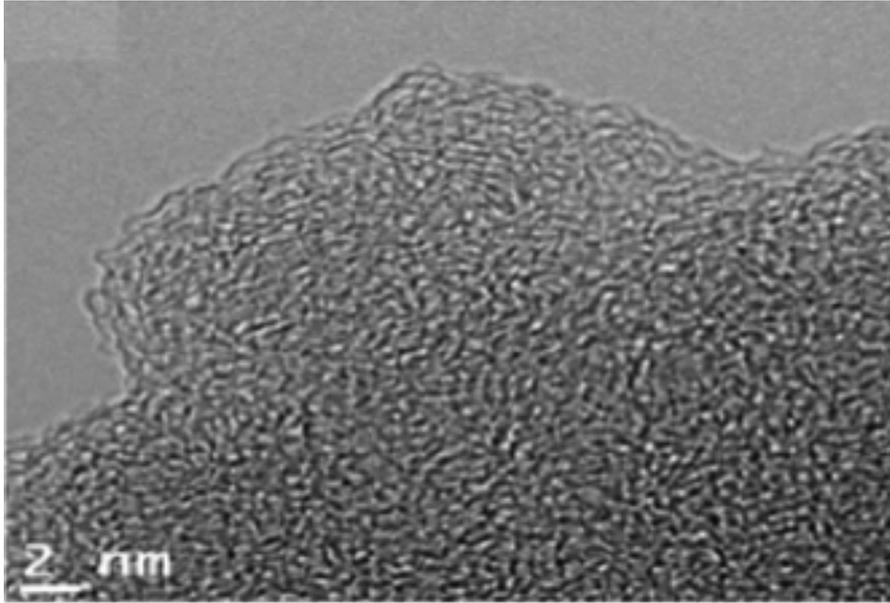
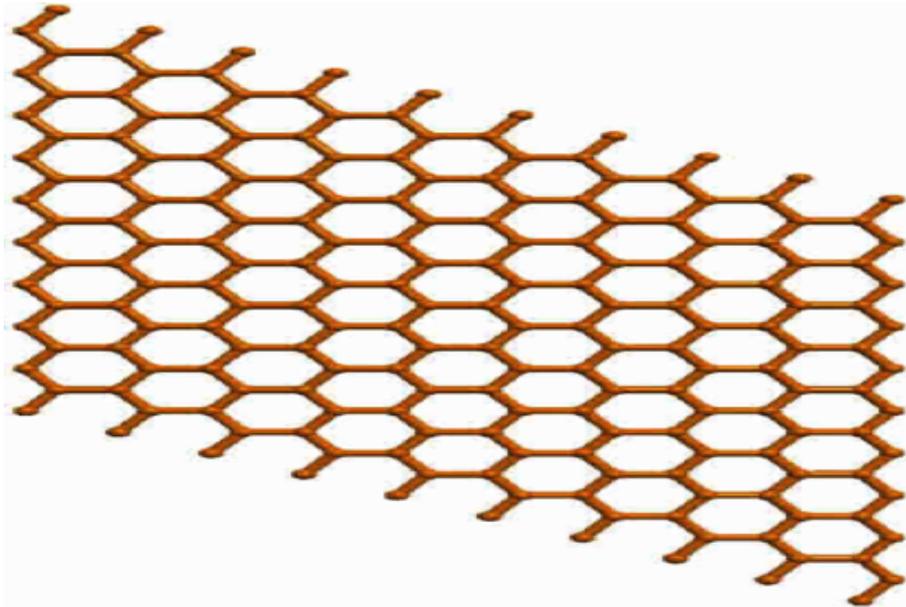
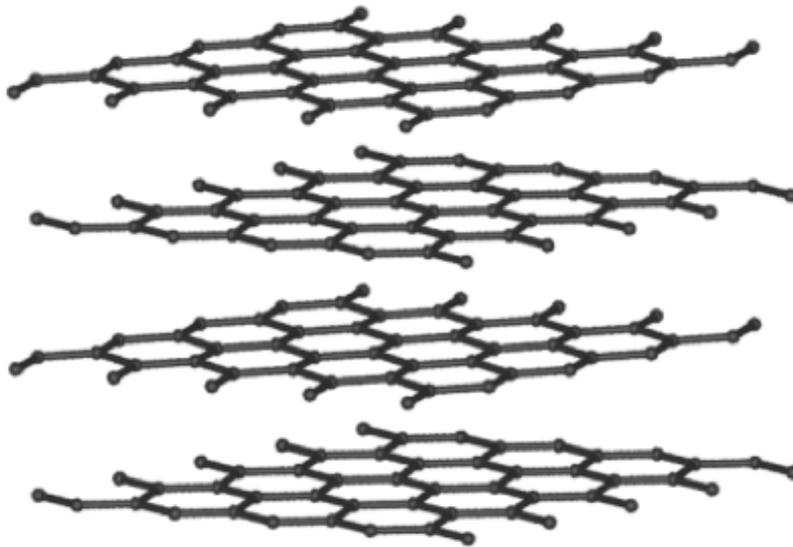


FIGURE 4.4 – Bande “vallée” : carbone amorphe [Hervy, 2016].

Un feuillet de graphène idéal est un enchainement de cycles aromatiques à 6 atomes de carbone, parfaitement plan (voir figure 4.5(a)). Lorsque l’empilement des feuillets est élevé, la structure devient tridimensionnelle et correspond au graphite (hexagonal ou rhomboédrique, selon la périodicité de l’empilement) (voir figure 4.5(b)). Un graphite pur aura ainsi une réponse très intense au niveau de la bande G.



(a) Feuille de graphène



(b) Graphite (hexagonal compact : ABA)

FIGURE 4.5 – Structure de graphène et de graphite [Terrones and Terrones, 2003].

Lorsque la structure devient turbostratique, les feuillets de graphène ne sont pas parfaitement plan, ni alignés selon un empilement à long ordre. Cependant l'hybridation des atomes de carbone reste majoritairement sp^2 puisque la structure turbostratique est composée de feuillets de graphène. Ce type de structure correspond à la bande D du spectre Raman. Cependant d'autres structures, impliquant des intensités plus ou moins élevées prennent part aussi à la formation de la bande D : les bords de la feuille de graphène (zig-zag ou chaise) (voir figure 4.7), l'enroulement du feuillet, la structure concentrique oignon (voir figure 4.8), la formation de structures incurvées telles que les fullerènes... (voir figure 4.9). D'autres défauts dans les feuillets impliquent une réponse dans la bande D, mais ceux-ci comportent une variation d'hybridation des atomes de carbone, comme les vacances

d'atomes, insertion, intercalation d'oxygène, formation de pentagones/heptagones... (voir figure 4.11) on peut ainsi retenir que la présence d'une intensité non négligeable de la bande D indique la présence d'une structure turbostratique et de divers défauts dans la structure. Enfin la vallée, zone de recouvrement des bandes, est majoritairement attribuée à la présence de carbone amorphe, pouvant contenir des atomes hybridés sp^2 et sp^3 et représentant la partie aliphatique du matériau.

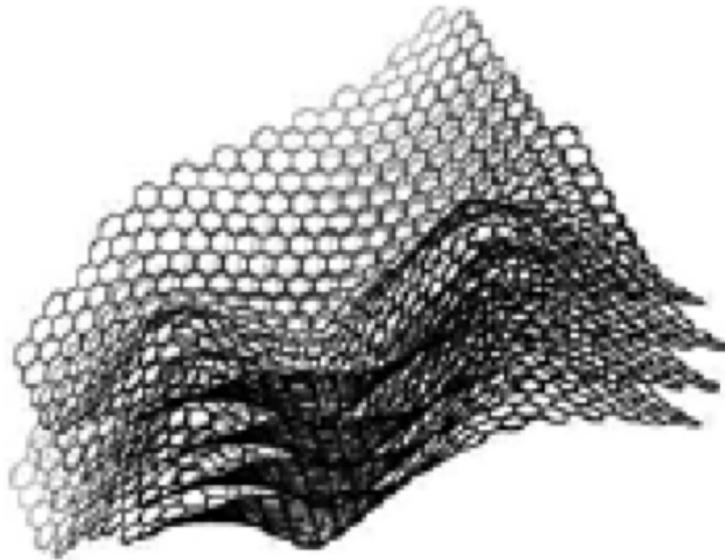


FIGURE 4.6 – Structure turbostratique [Smith et al., 2004].

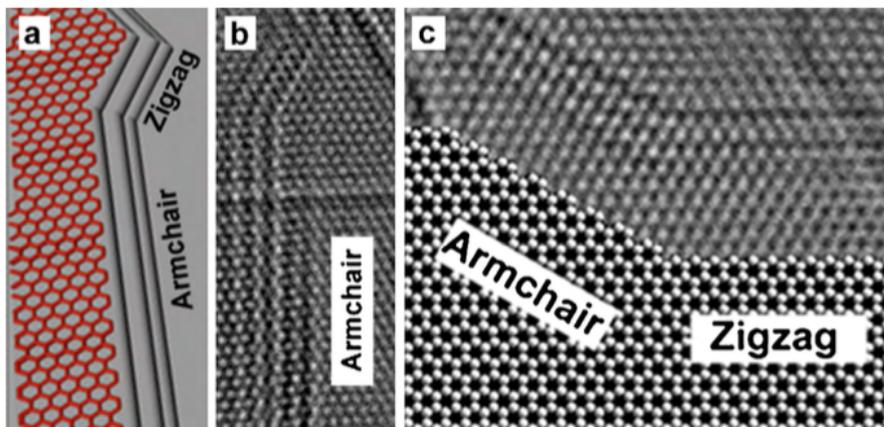


FIGURE 4.7 – Structures zigzag / Armchair [Terrones et al., 2010].

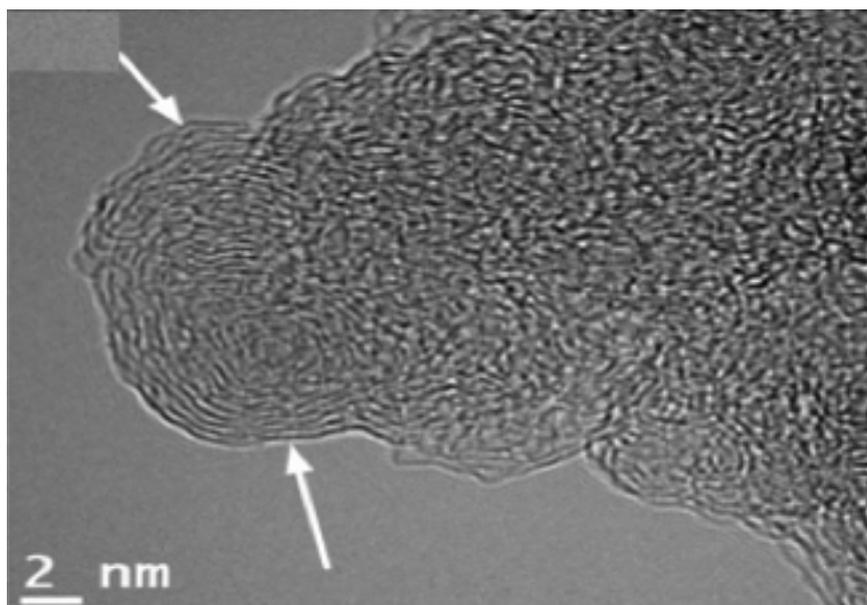


FIGURE 4.8 – Structure Oignon [Hervy, 2016].

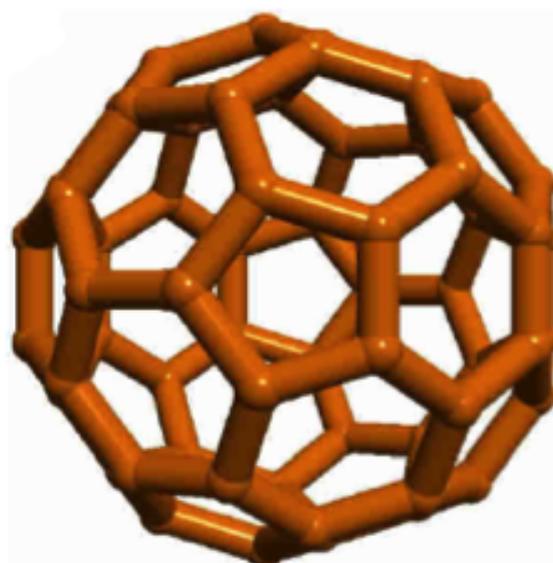


FIGURE 4.9 – Structure fullerène [Terrones et al., 2010].

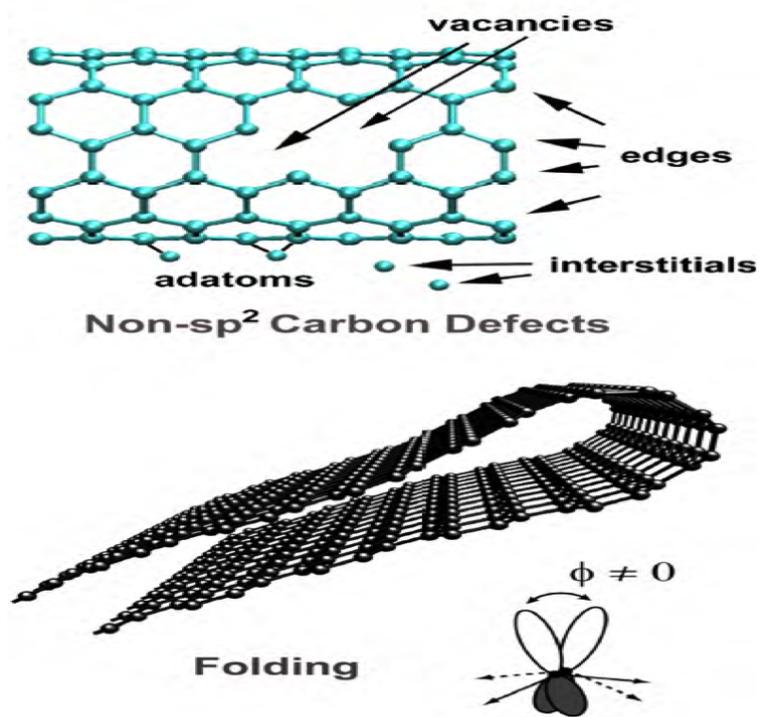
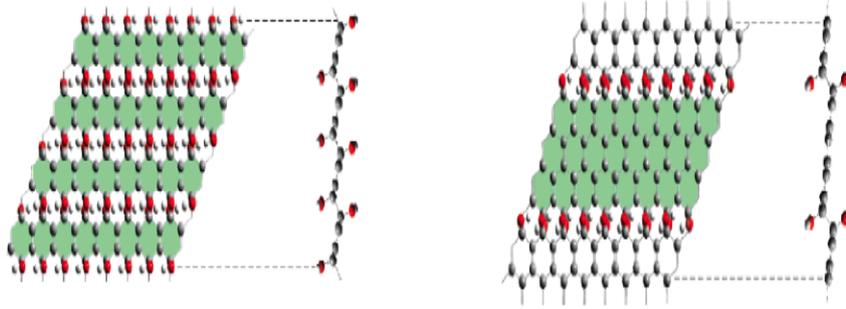
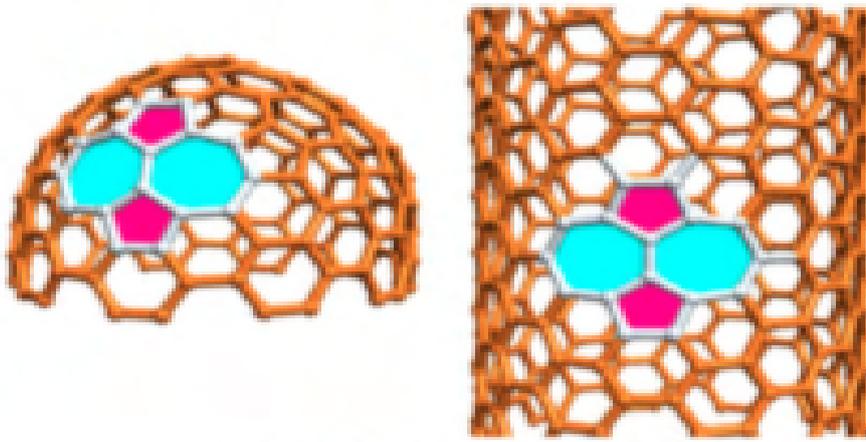


FIGURE 4.10 – Défauts de type vacances d'atomes [Terrones et al., 2010].



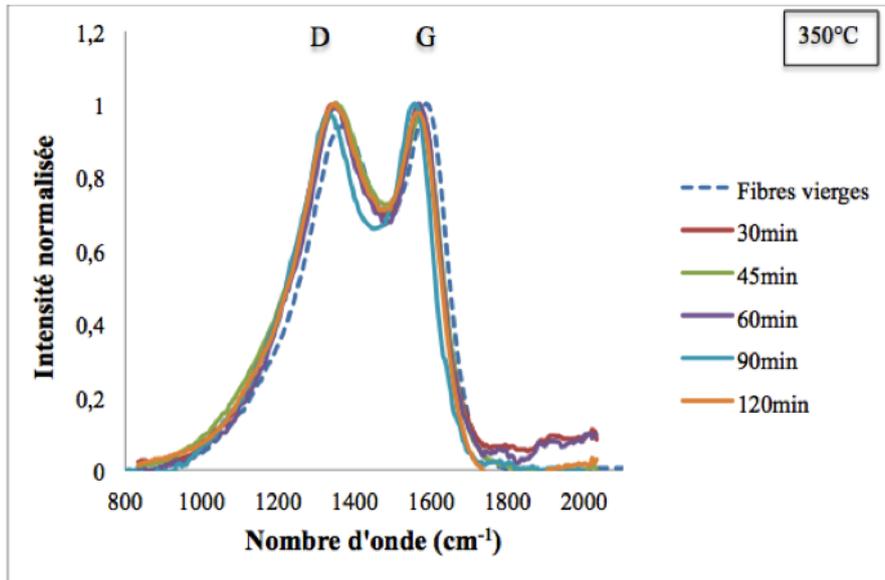
(a) Oxyde de graphite [Kudin et al., 2008]



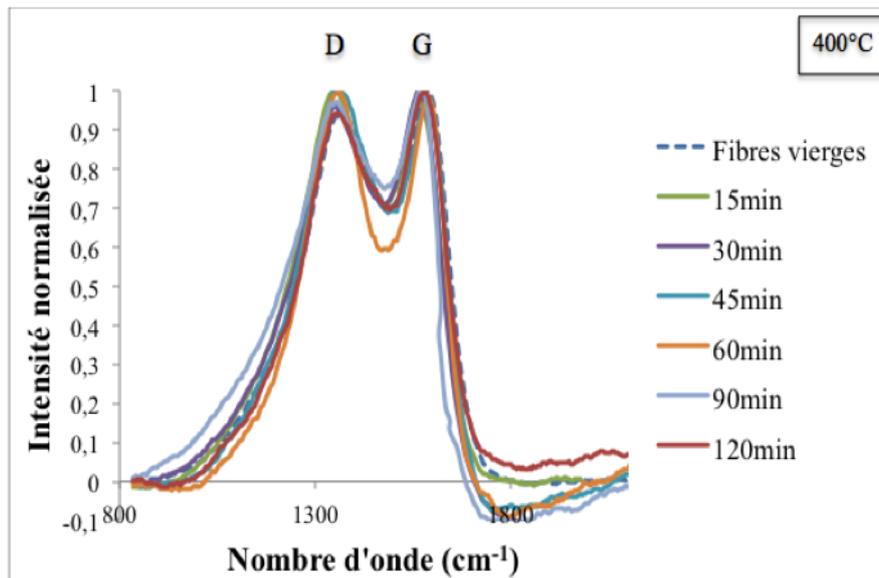
(b) Défauts de topologie [Terrones et al., 2010]

FIGURE 4.11 – Autres structures de carbone désordonnées.

La figure 4.12 présente des spectres Raman normalisés, notamment les spectres des fibres vierges et des fibres récupérées à 350°C et 400°C pour les temps de réaction 15, 30, 45, 60, 90 et 120min.



(a) 350°C



(b) 400°C

FIGURE 4.12 – Spectres Raman des fibres récupérées après traitement en eau par solvolyse à (a) 350°C, (b) 400°C et 25 MPa.

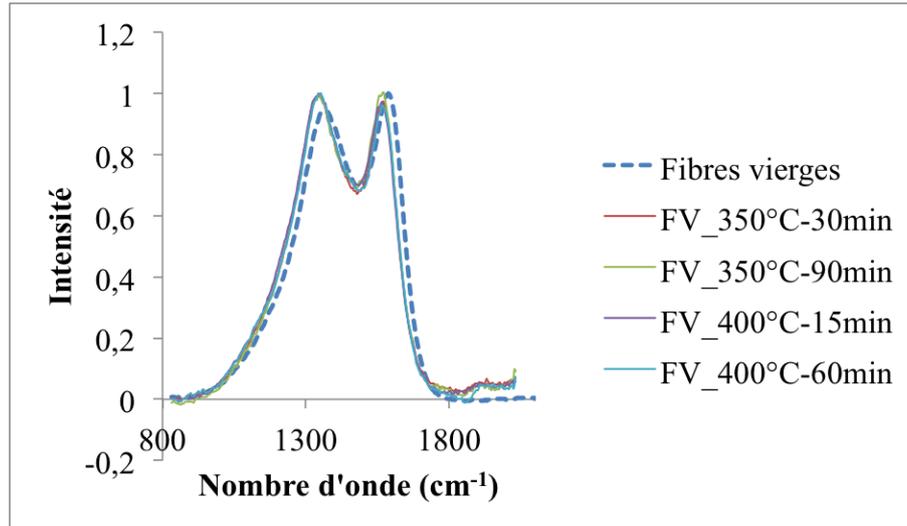


FIGURE 4.13 – Spectre Raman des fibres vierges solvolysée.

Les spectres Raman des fibres vierges présentent dans la région de premier ordre ($800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$) deux principaux pics qui se chevauchent dont les intensités maximales se situent à 1370 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} . Ces deux pics sont attribués respectivement aux bandes D et G. La bande G correspond à l'atome de carbone hybridé sp^2 dans la feuille de graphène et dans la structure graphitique (cycles aromatiques) [McDonald-Wharry et al., 2013]. La bande D a été attribuée par Tuinstra et Koenig [Tuinstra and Koenig, 1970] et Ferrari et al. [Ferrari, 2007] aux défauts dans les feuillets de graphène. Le spectre de la fibre vierge montre que l'intensité de la bande G est plus importante que la bande D. Les feuillets de graphène ne sont pas empilés de manière parfaite dans une fibre de carbone, ainsi la structure turbostratique réfère à la présence d'une bande D. La bande G étant plus intense, cela semble indiquer que la structure graphitique est néanmoins caractérisable à court et moyen ordre dans ce matériau. L'intensité de la bande D devient plus importante que la bande G dans tous les spectres des fibres récupérées après la solvolysé du composite à 350°C et à 400°C , 15, 45 et 60 min. Les mêmes constatations sont observées dans les spectres des fibres vierges traitées (voir figure 4.13). Ceci indique que l'intensité des défauts est devenue supérieure à l'intensité des structures graphitiques étant donné que l'intensité de la vallée est maintenue quasi constante. Ainsi la solvolysé des fibres vierges démontre une modification de la nanostructure carbonée lors du procédé, notamment des défauts pouvant être liés aux effets de bord, à l'intercalation d'hétéroatomes, à un espacement plus important entre les feuillets de graphène, à des structures de type "fullerène", à des nanotubes de carbone disposés dans des structures de type "oignon" ou à la réorganisation des nanocristallites [Terrones and Mackay A., 1992], [Sumio, 1991]. Les fibres récupérées après solvolysé du composite comprennent à minima ces mêmes défauts complémentaires, ce qui explique l'augmentation de l'intensité de la bande D.

En outre, la figure 4.12 montre que les bandes D et G des fibres récupérées à 350°C comme à 400°C sont légèrement décalées vers le rouge par rapport aux fibres vierges. Le pic de la bande D est décalé de 1370 à 1340 et 1350 cm^{-1} pour les expériences effectuées respectivement à 350°C et 400°C . Le pic de la bande G est décalé de 1590 à 1580 cm^{-1} . McDonald-Warry *et al.* [McDonald-Wharry et al., 2013] ont interprété que le décalage vers le rouge dans la position des bandes D et G signifie que la structure de type graphène et graphite est réorganisée et contient une grande partie de défauts de type graphène incurvé. Bien que l'intensité de la bande D puisse être liée à la taille des nanocristallites, les résultats

actuels ne sont pas assez précis pour conduire à cette conclusion. Cependant, on peut conclure que des changements nanostructuraux se sont produits pendant la solvolyse. On note aussi un élargissement de la base de la bande D pour les fibres récupérées après 60 min de solvolyse à 400°C, ceci indique la présence probable de structures oxygénées condensées à la surface des fibres, pouvant être liée à la présence d'une couche repolymérisée à la surface qui disparaîtrait ensuite après 120 min de traitement. Afin de traiter plus précisément les spectres des fibres récupérées à 350°C, à 90min et à 400°C à 60min, on a procédé à la déconvolution des spectres. Dans la littérature, la déconvolution peut se faire en 3 [Jawhari et al., 1995], [Jiang and Pickering, 2016]), 4 [Ferrari, 2007], 5 [Zickler et al., 2006] ou 10 pics [Keown et al., 2008]. Dans notre cas, la déconvolution est réalisée en 10 pics pour analyser toutes les structures qui peuvent être à l'origine des différences des spectres. La déconvolution a été réalisée en utilisant une fonction gaussienne sur un programme sur Matlab qui a été déjà utilisé par Boucard [Boucard, 2014] et Guizani [Guizani, 2014] afin d'analyser la structure carbonée de produits récupérés respectivement après un traitement hydrothermal de la liqueur noire et la gazéification de biomasse. La figure 4.14 montre les pics déconvolués des fibres vierges et des fibres récupérées à 350°C, 90min et 400°C, 60min.

TABLE 4.6 – Attribution de Bandes Raman.

Bandes	longueur d'onde	Attribution	Type de liaison
G_L	1700	Groupe cétone	sp^2
G	1590	graphite E^{22g} cycle aromatique alcène C=C	sp^2
G_R	1540	3 à 5 cycles aromatiques	sp^2
V_L	1465	structure de carbone	sp^2, sp^3
V_R	1380	amorphe	sp^2
D	1300	Matériaux de structure carbonée structurée C-C entre des cycles aromatiques (pas moins de 6 cycles)	sp^2, sp^3
S_L	1300	éthers para-aromatiques Caromatique-Calkyle éthers aromatiques (aliphatiques)	sp^2, sp^3
S	1185	C-C dans des cycle aromatique carbone diamant hexagonal C-H dans des cycles aromatiques	sp^2, sp^3
S_R	1060	C-H dans des cycles aromatiques cycle benzénique (ortho-di-substitué)	sp^2
R	960 et 800	C-C dans des alcanes et cycles alcanes C-H dans des cycles aromatiques	sp^2, sp^3

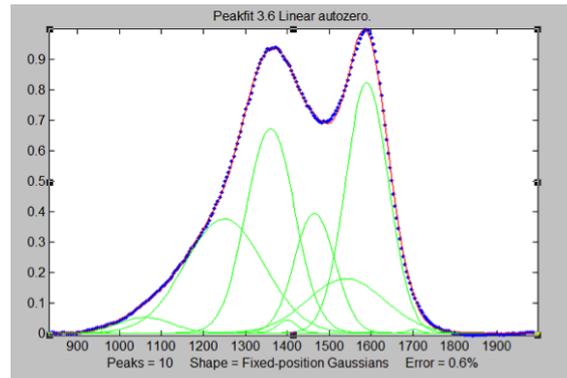
Selon Keown *et al.* [Keown *et al.*, 2008], le tableau 4.6 présente les bandes Raman et leur attribution. Parmi ces bandes, on va s'intéresser au bandes G, vallée (G_R , V_L et V_R) et D. Pour les fibres récupérées à 350, 90min, l'intensités du ratio des aires ($I_{vallée}/I_{total}$) et (I_D/I_{total}) sont supérieures à celle des fibres vierges. Alors que, l'intensités du ratio des aires (I_G/I_{total}) est inférieure à celle des fibres vierges. Ceci indique qu'il y a eu des changements et que le carbone amorphe et le carbone désordonné sont plus abondants que le carbone graphite dans ces fibres récupérées. Pour les fibres récupérées à 400, 60min, On note une augmentation dans le ratio ($I_{vallée}/I_{total}$) et dans le ratio (I_G/I_{total}). Cependant, il n'existe pas de changement au niveau de la bande D ce qui indique la présence de plus

de carbone amorphe et de carbone graphite.

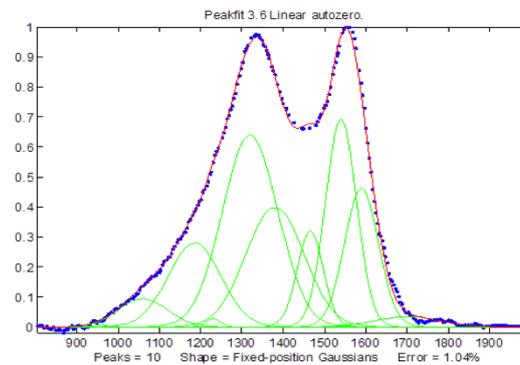
TABLE 4.7 – Ratios ($I_{Vallée}/I_{total}$), (I_G/I_{total}) et (I_D/I_{total}) des fibres vierges et des fibres récupérées à 350°C, 90min et 400°C, 60min

Echantillons	$I_{Vallée}/I_{total}$	I_G/I_{total}	I_D/I_{total}
Fibres vierges	0,23	0,27	0,25
Fibres récupérées à 350°C, 90min	0,42	0,13	0,28
Fibres récupérées à 400°C, 60min	0,34	0,29	0,25

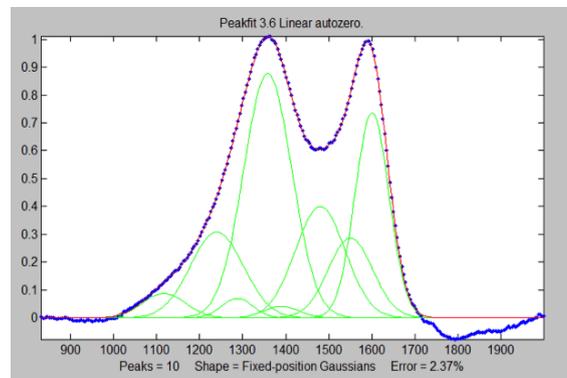
- $I_{Vallée}/I_{total}$: la somme des aires des bandes G_R , V_L et V_R divisée par le total des aires de toutes les bandes ;
- I_G/I_{total} : l'aire de la bande G (I_G) divisé par le total des aires de toutes les bandes ;
- I_D/I_{total} : l'aire de la bande D (I_D) divisé par le total des aires de toutes les bandes.



(a) Fibres vierges



(b) Fibres récupérées à 350°C, 90min



(c) Fibres récupérées à 400°C, 60min

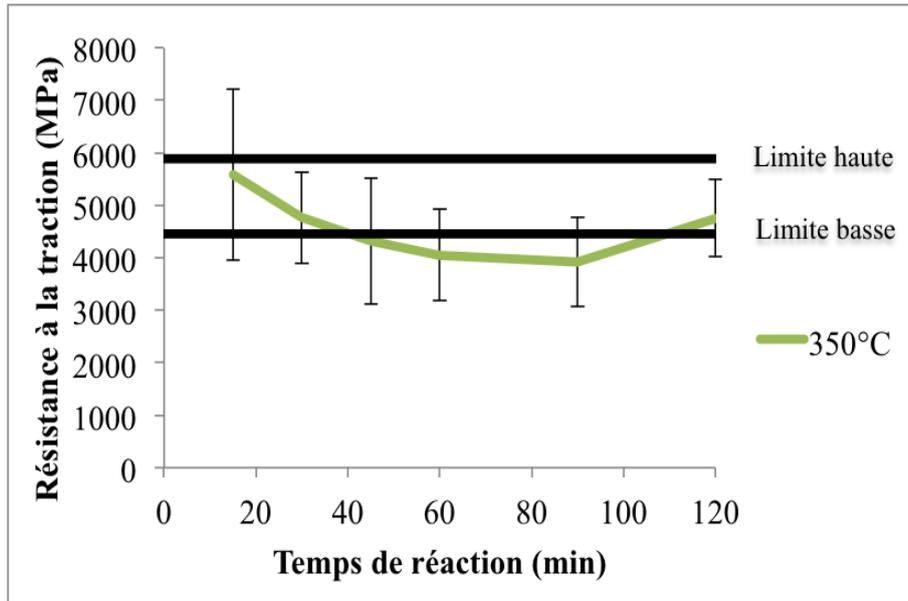
FIGURE 4.14 – Spectres Raman déconvolués des fibres vierges (a) et des fibres récupérées à 350°C, 90min (b) et à 400°C, 60min (c).

4.2.4 Analyse des propriétés mécaniques

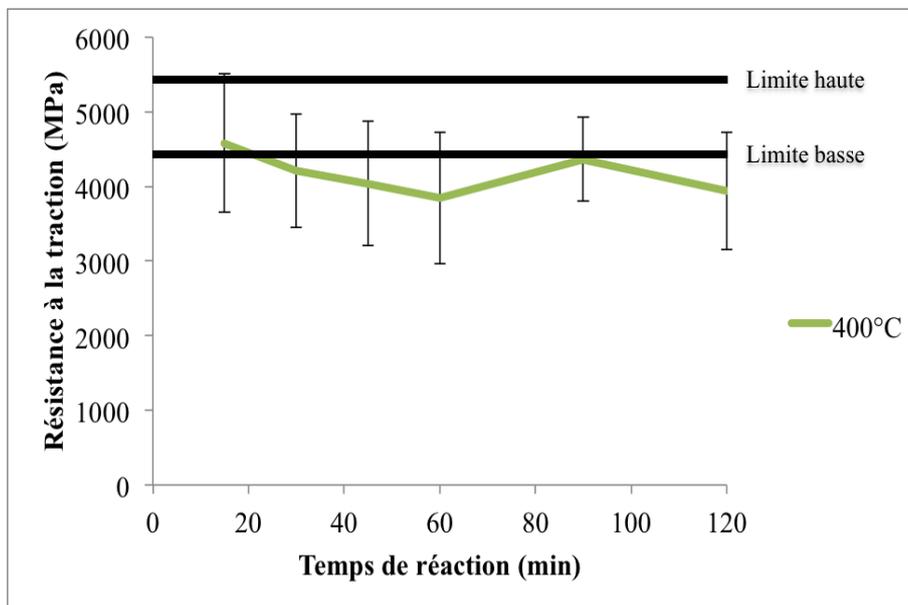
La résistance à la traction des fibres de carbone récupérées après solvolysé a été mesurée par l'essai de traction. Pour ce type de matériaux, la courbe de contrainte à la déformation, présentée dans la figure 2.8 du chapitre 2, présente un domaine élastique linéaire et une rupture brutale. Chaque fibre analysée individuellement présente une rupture à différentes valeurs de contrainte, ainsi la dispersion des valeurs obtenues peut être importante. Pour cela, les résultats ont été traités par une analyse basée sur une loi normale (moyenne, écart type), par une loi de Student et par une analyse Weibull [Weibull, 1951] qui est une

méthode largement utilisée pour l'analyse des matériaux à rupture fragile comme les fibres de carbone ([Yildirim et al., 2014], [Deng et al., 1998], [Jiang et al., 2009]). La figure 4.15 présente les résultats obtenus pour différents temps de réaction respectivement à 350°C et 400°C.

Analyse basée sur la loi normale (moyenne, écart type)



(a) 350°C



(b) 400°C

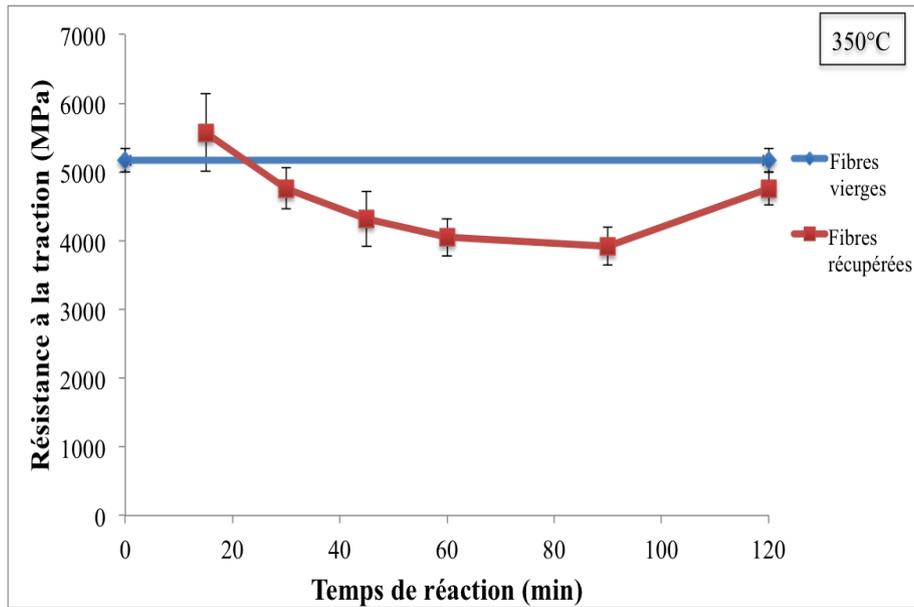
FIGURE 4.15 – Résistance à la traction des fibres récupérées à 350°C (a), 400°C (b) et 25 MPa.

D'après la figure 4.15(a), la valeur de la résistance à la traction après 15 min de réaction vaut 5573,18 MPa. Cependant, cette valeur ne peut être attribuée à la préservation des

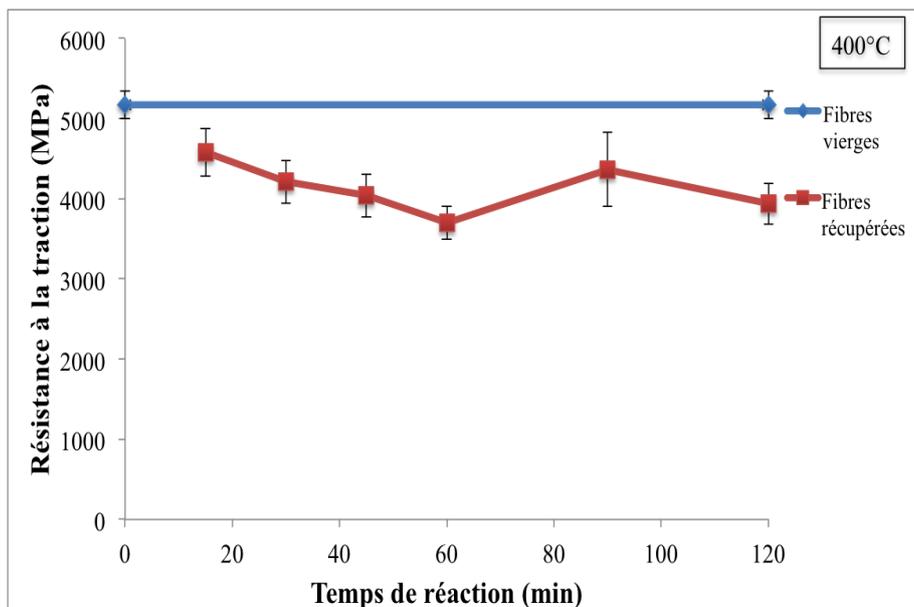
propriétés mécaniques, puisque la quantité de résine est encore élevée et seule une partie des fibres a pu être isolée pour la mesure. En effet, la résine restante à la surface des fibres représentant 31 % en masse peut jouer le rôle de concentrateur de contraintes [Pimenta and Pinho, 2012] de façon à ce qu'elle entraîne une rupture prématurée de la fibre avant que la résistance à la traction réelle de la fibre soit atteinte. Pour les autres temps de réaction (figure 4.15(a)), les fibres récupérées montrent que la valeur de la résistance à la traction vaut plus de 75,79 % de la valeur mesurée pour les fibres vierges. Compte tenu que les écarts types sur les valeurs des résistances des fibres recyclées se situent dans les 13,84 % d'erreur de mesure de la fibre vierge, on ne peut pas affirmer une conservation ou une dégradation des propriétés mécaniques des fibres. En revanche, les valeurs des écarts types sont clairement supérieures à celle de la fibre vierge (716 MPa). Ceci suppose que la rupture se fait d'une manière moins homogène sur les différentes éprouvettes des fibres récupérées. Ce qui peut être expliqué par la présence d'une couche de résine repolymérisée à la surface de la fibre qui peut engendrer d'autres phénomènes aléatoires influençant la résistance de la fibre. Par conséquent, le traitement de solvolysse permet de récupérer des fibres isolées (figure 4.1), pour lesquelles les propriétés mécaniques ne sont pas clairement dégradées par rapport à celles des fibres vierges. A 400°C (figure 4.15(b)), les fibres issues du composite traité pendant 15 min semblent avoir gardé 89 % de leur résistance à la traction initiale. Cependant, entre 45 et 90 min, la résistance à la traction est inférieure à 80 % de la valeur mesurée pour les fibres vierges. Le temps de réaction semble impacter de manière plus significative la perte des propriétés mécaniques. Dans ce cas, la perte de propriétés mécaniques des fibres récupérées est plus importante. On note cependant une augmentation de la résistance à la traction lorsque le temps de réaction atteint 120 min à 350°C. Comme discuté à la figure 3.20, il semblerait que ce phénomène soit cohérent avec l'augmentation de la quantité de carbone organique dans la phase liquide et qui était supposé être lié à la redissolution de la couche polymérisée.

Loi de Student

Les résultats en terme de résistance en traction ont été traités par la loi de Student afin d'attribuer à chaque valeur un intervalle de confiance. Les courbes dans les figures 4.16(a) et 4.16(b) présentent les valeurs de résistance à la traction des fibres vierges et des fibres récupérées encadrées par leur intervalle de confiance à 95 %. On note d'une part, que l'écart type sur les fibres récupérées après 15min à 350°C est assez important par rapport aux autres échantillons. Ceci est probablement dû à la présence d'impuretés de résine en surface des fibres. D'autre part, l'écart sur la valeur moyenne des résistances à la traction des fibres vierges et des fibres récupérées semble être significatif : 95 fois sur cent, la résistance à la traction des fibres récupérées notamment après 60 et 90 min à 350°C et 30 et 45min à 400°C est inférieure à la résistance des fibres vierges. Ceci peut s'expliquer par l'éventuelle présence d'une couche à la surface des fibres (char ou résine) comme évoqué à la figure 3.18 et 3.19 du chapitre 3.



(a) 350°C



(b) 400°C

FIGURE 4.16 – Moyenne des résistances à la traction encadrées par leur intervalle de confiance à 95 % des fibres vierges et des fibres récupérées à 350°C et 400°C pour des temps de réaction allant de 15 à 120min.

Analyses Weibull

Le comportement mécanique des matériaux fragiles comme les fibres de carbone peut être décrit par le modèle de Weibull. En effet, les propriétés mécaniques des fibres dépendent intimement de la distribution des défauts à la surface des fibres. Les graphes des figures 4.17, 4.18 et 4.19 montrent les essais de traction sur les monofilaments des fibres vierges, et des fibres récupérées à 350 et 400°C, présentés dans un digramme de Weibull. Les figures montrent le type de corrélation (points expérimentaux et modèle de Weibull) pour

chaque échantillon. Le tracé $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-P)]$ en fonction de $\text{Ln}[\sigma]$ permet de déterminer les deux paramètres : module de Weibull m et facteur d'échelle σ . Les points expérimentaux semblent suivre des droites linéaires selon la loi de Weibull pour les fibres vierges et les fibres récupérées à 350°C (30, 45, 60 et 120min) et 400°C (15, 30, 45, 60, 90 et 120min) avec des coefficients directeurs $> 0,90$. Cependant, ceci n'est pas applicable aux fibres récupérées à 350°C, 15 et 90min (voir figures 4.18(a) et 4.18(e)).

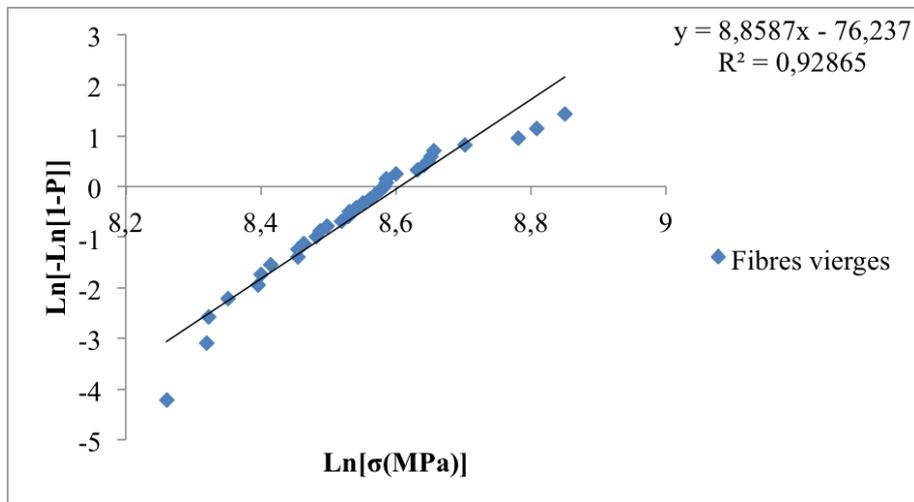


FIGURE 4.17 – Essai de traction sur monofilaments de fibres vierges présenté dans un diagramme de Weibull.

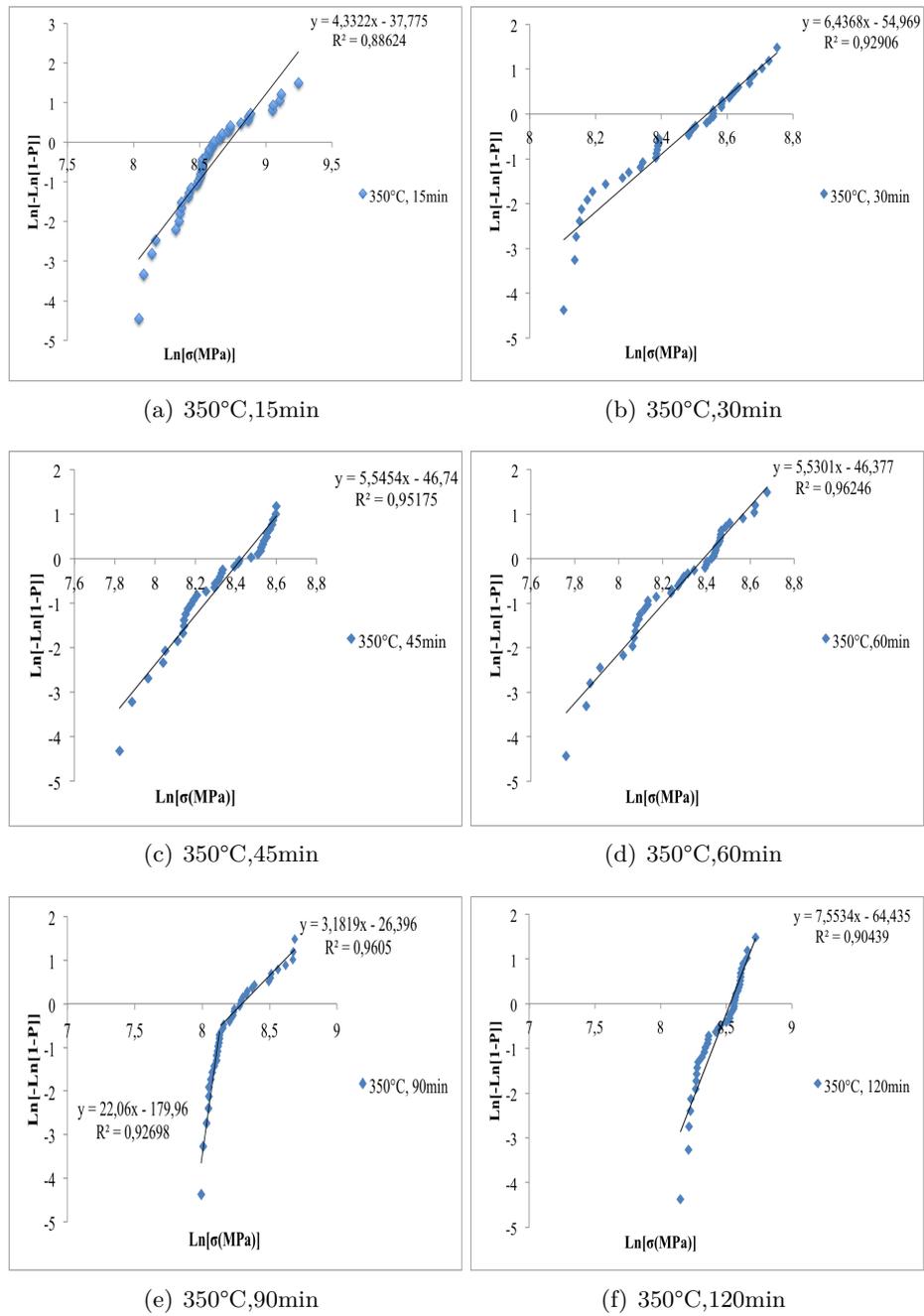


FIGURE 4.18 – Essai de traction sur monofilaments de fibres récupérées à 350°C présenté dans un diagramme de Weibull.

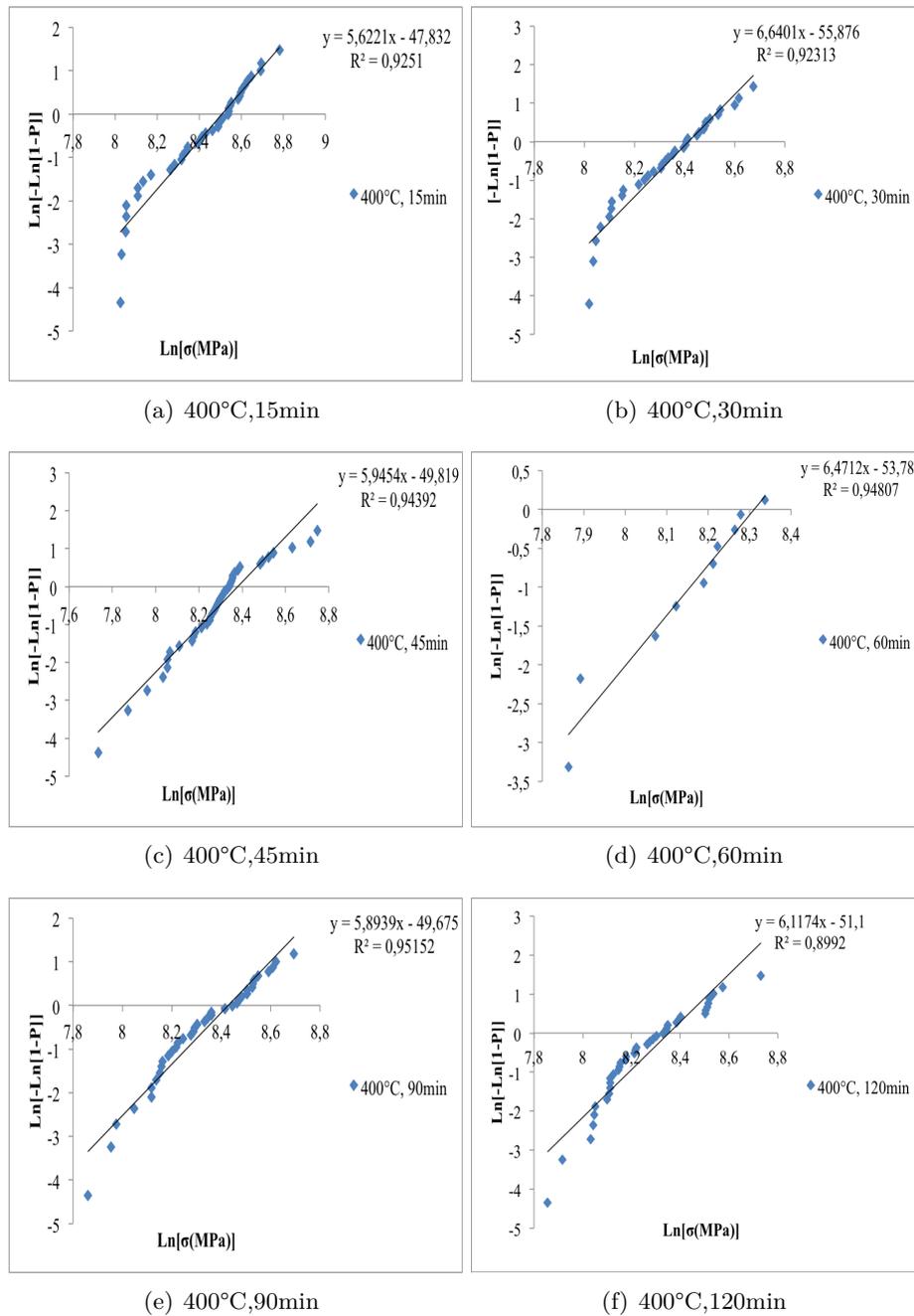


FIGURE 4.19 – Essai de traction sur monofilaments de fibres récupérées à 400°C présenté dans un diagramme de Weibull.

Pour les fibres récupérées à 350°C, 15min, le coefficient directeur est évalué à 0,88 (voir figure 4.18(a)). Pour les fibres récupérées à 350°C, 90min, les valeurs expérimentales semblent suivre plutôt deux droites linéaires (voir figure 4.18(e)). Dans ces deux cas, la dispersion des valeurs de probabilités de rupture des monofilaments est plus marquée. Ceci est lié aux phénomènes de rupture qui se font d'une manière différente d'un monofilament à l'autre en fonction de la localisation de la résine et/ou défauts. Par conséquent, il ne s'agit pas d'une distribution uniforme (unimodale). Dans la littérature, Beetz *et al.* [Beetz, 1982], Jung *et al.* [Jung *et al.*, 1993] and Loid *et al.* [Loidl *et al.*, 2007] ont reporté que le comportement des fibres de carbone peut être décrit aussi par une distribution bimodale.

Ce type de distribution suppose deux modes de rupture différents qui peuvent être décrits par deux droites linéaires de pentes différentes. Dans notre cas, la figure 4.18(e) montre deux sortes de populations, correspondant à une distribution bimodale. Ce type de rupture est plutôt applicable aux fibres de longueurs faibles. Les valeurs de résistances à la traction de fibres de longueurs faibles montrent de fortes divergences et les erreurs sur les valeurs mesurées ne sont pas négligeables [El Asloun et al., 1989]. Dans nos expériences, les fibres testées sont de 18mm de longueur. Pour cela, le mode de rupture bimodale est moins envisageable. Par conséquent, le mode de rupture peut être multimodale. Ceci dit que les fibres récupérées à 90min, 350°C présentent plus de défauts que les autres échantillons.

Les tableaux 4.8 et 4.9 présentent les paramètres Weibull obtenus sur les fibres traitées à 350°C et 400°C. Ces paramètres sont exprimés en module de Weibull m et facteur d'échelle σ_0 . Ce dernier traduit la contrainte moyenne d'activation des fissures provoquant la rupture de la fibre. Le module de Weibull m traduit quant à lui, la dispersion des défauts dans la fibre. Plus m est grand, plus la distribution de taille des défauts est fine.

TABLE 4.8 – Paramètres de Weibull obtenus par les essais de traction sur les fibres traitées à 350°C et pression 25 MPa.

Echantillons	Module de Weibull : m	Facteur d'échelle : σ_0 (MPa)
Fibres vierges	8,86	5463,75
Fibres recyclées (15min)	insignifiant	insignifiant
Fibres recyclées (30min)	6,44	5182,75
Fibres recyclées (45min)	5,55	4544,27
Fibres recyclées (60min)	5,53	4386,50
Fibres recyclées (90min)	2 pentes	2 ordonnées à l'origine
Fibres recyclées (120min)	7,55	5067,46

TABLE 4.9 – Paramètres de Weibull obtenus par les essais de traction sur les fibres traitées à 400°C et pression 25 MPa.

Echantillons	Module de Weibull : m	Facteur d'échelle : σ_0 (MPa)
Fibres vierges	8,86	5463,75
Fibres recyclées (15min)	7,17	4953,50
Fibres recyclées (30min)	6,64	4513,98
Fibres recyclées (45min)	5,95	4356,48
Fibres recyclées (60min)	6,47	4030,50
Fibres recyclées (90min)	5,89	4599,88
Fibres recyclées (120min)	6,12	4228,80

L'évolution du facteur d'échelle σ_0 suit la même évolution que les résistances moyennes calculées selon la loi normale. Le module de Weibull est en accord avec les écarts types précédemment discutés. Plus le module de Weibull est faible, plus la dispersion de taille des défauts est grande et moins la rupture est obtenue de manière homogène. C'est le cas des fibres issues du traitement de composite à 350°C (45, 60 et 90 min) et à 400°C (30, 45, 60 et 90 min), le module de Weibull est inférieur aux autres temps de réaction, ce qui indique que la répartition de la taille des défauts est plus hétérogène dans ces conditions. Par conséquent, une distribution de Weibull donne donc lieu aux mêmes interprétations qu'une analyse basée sur une loi normale de probabilité.

4.3 Discussion générale sur la qualité des fibres récupérées

La microscopie électronique a montré que les fibres récupérées ont la même morphologie que celle des fibres vierges. Pour les conditions 350°C, 30min et 400°C, 15min, l'élimination de la résine est quasi-totale (95%). Cependant, pour des temps >15min à 400°C et 30min à 350°C, les images MEBE n'ont pas permis de mettre en évidence une éventuelle couche de repolymérisation déposée sur les fibres récupérées. Par contre, la résistance à la traction diminue légèrement pour des temps plus longs, et plus particulièrement à 350°C, 90min et 400°C, 60min où ces valeurs représentent moins de 80 % de la valeur des fibres vierges. L'étude du comportement mécanique de la fibre par la loi normale montre que les fibres ont gardé plus de 92 % de leur résistance à la traction. La loi de Student nous permet d'encadrer les valeurs de résistance à la traction par leurs intervalles de confiance correspondant à 95 %. La loi de Weibull, quant à elle, donne les mêmes interprétations que la loi normale du point de vue de la variation de l'écart type, du module de Weibull, de la moyenne des résistances à la traction et du facteur d'échelle. De plus, elle nous permet de conclure sur la dispersion des défauts dans les fibres. Plus le module de Weibull est faible, plus la probabilité de présence des défauts de surface est élevée. Pour toutes les fibres récupérées sauf celles à 350°C, 90min, les points expérimentaux suivent une droite linéaire. Ceci indique que la rupture au niveau des fibres est homogène (modèle unimodal de Weibull). Pour les fibres récupérées à 350°C, 90min, les points expérimentaux ne suivent pas le modèle unimodal de Weibull. Ceci veut dire qu'il y a plus de dispersion dans les valeurs de résistance à la traction mesurées qui peut être causée par la présence de défauts en surface.

Conclusion du quatrième chapitre

L'efficacité du procédé de solvolyse est évaluée sur le taux d'élimination de résine (mesure de masse, observation microscopique) et sur la qualité de la fibre récupérée (valeurs de résistance à la traction). Dans le chapitre précédent, deux conditions avaient été repérées comme optimales : 350°C, 30 min et 400°C, 15 min. Dans ce chapitre, il a été confirmé que la qualité mécanique des fibres est quasi identique à celles des fibres vierges. Ainsi ces deux conditions permettent, à priori, de réutiliser les fibres dans la reformulation d'un composite. Cependant, il reste à les incorporer dans des composites et vérifier la qualité du composite fabriqué à partir de ces fibres recyclées.

Une hypothèse d'un phénomène de repolymérisation a été formulée au chapitre précédent lorsque le temps est supérieur au temps "optimal". Cette couche redéposée sur la surface des fibres devrait affecter les propriétés mécaniques des fibres, mais aussi sa mise en œuvre future. L'analyse de la structure carbonée a été réalisée par la spectroscopie Raman et la DRX. Pour les temps longs, les distances inter-réticulaires entre les feuillets de graphène et la proportion de structure turbostratique ont été modifiées. Il n'a pas été possible de relier de manière incontestable la repolymérisation à ces constatations. Dans le chapitre suivant, le suivi de la composition chimique de la solution aqueuse est mené pour améliorer la discussion relative à ce phénomène. Les modifications nanostructurales observées peuvent avoir un impact direct sur les propriétés mécaniques, notamment la résistance à la traction. La mesure de la résistance à la traction a été réalisée par le test sur monofilament de fibres. Les propriétés mécaniques sont légèrement inférieures mais la qualité des fibres peut être encore considérée comme très proche de la fibre vierge en tenant compte de l'erreur de mesure.

Chapitre 5

Valorisation de la résine

Sommaire

5.1	Cinétique apparente en eau sous- et supercritique	136
5.2	Mécanismes réactionnels en eau sous- et en supercritique . . .	138
5.2.1	Réactions de dépolymérisation en présence d'eau	139
5.2.2	Réactions après la dépolymérisation	140
5.2.3	Réactions de dégradation	143
5.3	Limitation des réactions de repolymérisation	146
5.3.1	Catalyseur Oxyde de Cérium (CeO_2) : propriétés	146
5.3.2	Caractérisation de la résine sous forme de masses insolubles . . .	148
5.3.3	Caractérisation de la résine sous forme de produits dissous dans la phase aqueuse	157
5.4	Discussion générale sur la valorisation de la résine	158

Introduction du cinquième chapitre

Dans le chapitre 3 et le chapitre 4, il a été montré que la résine se décompose rapidement et que les fibres récupérées conservent globalement leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques comparativement aux fibres vierges. De plus, la réaction de décomposition de la résine est plus rapide en eau supercritique qu'en eau sous-critique, en raison de la température mais aussi de l'état de l'eau. Dans ce chapitre, l'objectif est de mieux comprendre les réactions ayant lieu au cours de la solvolysse.

Une première partie s'attache à l'étude de la cinétique de disparition de la résine au niveau macroscopique. Cette étude vise à la détermination de la constante de vitesse de réaction à différentes températures et d'estimer la valeur de l'énergie d'activation du processus dans les domaines sous-critique et supercritique de l'eau.

Cette étude cinétique est complétée par l'analyse GC-MS des solutions recueillies à la fin des expériences. Les composés identifiés permettront ainsi de dessiner un schéma réactionnel de transformation de la résine. De plus, la connaissance des profils d'évolution des intermédiaires réactionnels du PA6 permet d'identifier la pertinence de valoriser la résine transformée et dissoute dans la phase aqueuse. Dans les chapitres précédents, les temps de réaction supérieurs à 30 min ont laissé supposer l'apparition d'un phénomène de repolymérisation. L'objectif de l'étude est alors de limiter les réactions de repolymérisation en utilisant un catalyseur. L'action du catalyseur est envisagée pour limiter le taux de molécules aromatiques en solution, lesquelles sont précurseur du phénomène de repolymérisation. Cependant, l'efficacité du catalyseur doit aussi être favorable à la formation de molécules à valeur ajoutée plutôt qu'à la minéralisation des molécules organiques. L'oxyde de Cérium (CeO_2) a été choisi pour l'étude et les expériences ont été menées dans le laboratoire du Prof. Adschiri à l'Université de Tohoku située à Sendai (Nord du Japon) dans le cadre d'une collaboration entre le centre Rapsodee et le laboratoire du Prof. Adschiri. Cette étude a été financée par le projet "Env-Bio", programme Marie Curie Actions International Research Staff Exchange Scheme (IRSES).

Les mêmes conditions de température, de pression et de temps de réaction utilisées à Albi ont été choisies. Le tableau 5.1 présente ces conditions.

TABLE 5.1 – Conditions opératoires.

Domaine	T (°C)	P (MPa)	t (min)	$\tau_{(CeO_2)}$ (%)	Analyses
Sous-critique	280-350	25	0-120	0-3	GC-MS, CES, MEBE
Supercritique	400-500	25	5-15	0-3	GC-MS, GC

- GC-MS : Chromatographie gazeuse couplée au spectromètre de masse
- CES : Chromatographie d'exclusion Stérique
- MEB : Microscopie Electronique
- GC : Chromatographie gazeuse.

La figure 5.1 présente le taux de décomposition de résine en fonction de la température à 15min et 25 MPa en absence du catalyseur.

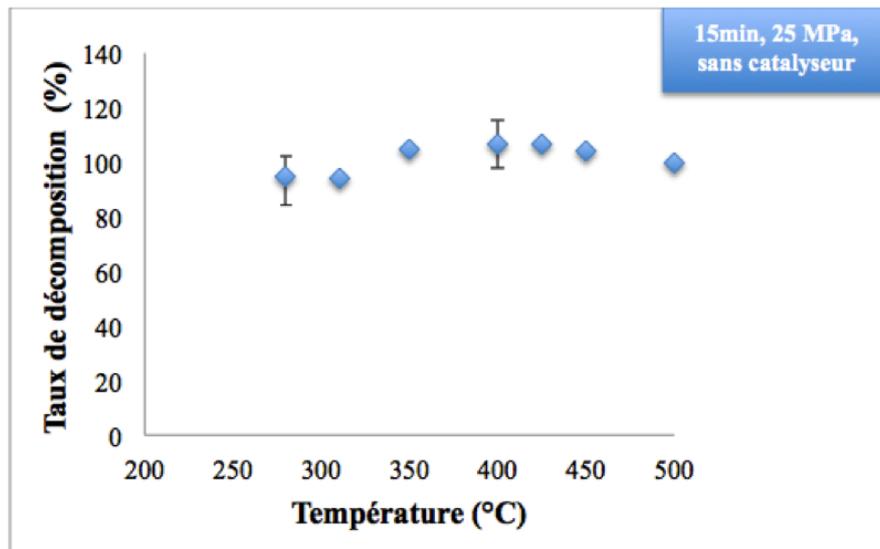


FIGURE 5.1 – Taux de décomposition en eau sous-critique ($T = 280, 310$ et 350°C) et en eau supercritique ($T = 400, 425, 450$ et 500°C) à 25 MPa et 15min, sans catalyseur.

On remarque qu'il n'y a pas de différence significative du taux de décomposition pour les différentes températures et donc pour les deux états de l'eau étudié. A 280°C et 15min, quasiment toute la résine est éliminée. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de travailler à des températures plus hautes et aller au delà du point critique de l'eau. On choisit donc d'approfondir cette étude catalytique en eau sous-critique et notamment à 280°C , 25 MPa pour des temps allant de 5 à 120min.

5.1 Cinétique apparente en eau sous- et supercritique

La réaction considérée met en jeu un solide (le PA6) et un liquide (l'eau), impliquant alors une réaction hétérogène de surface. Dans les réactions de surface, la diffusion peut s'avérer un facteur limitant pour la mise en contact des deux réactifs. Dans le cas présent, l'eau est un réactif, mais aussi un solvant, sa concentration est donc largement supérieure à la quantité de matière à éliminer. De plus les réactions sont menées en milieu d'eau liquide ou d'eau à l'état supercritique, impliquant un contact permanent entre les deux phases (l'eau et la résine). Ainsi, la réaction peut être assimilée à une réaction en milieu homogène. Pour déterminer les constantes de vitesses et l'énergie d'activation de la réaction conduisant à l'élimination de la résine, l'étude cinétique s'est basée sur une réaction de pseudo ordre 1. La cinétique qui régit la réaction de dépolymérisation de la résine est décrite par la loi dans l'équation (5.1) :

$$\frac{-d[PA6]}{dt} = k \times [PA6]^\alpha \times [H_2O]^\beta \quad (5.1)$$

[PA6] : concentration du PA6 ;

t : temps de réaction ;

k : constante de vitesse ;

α : ordre relatif au PA6 ;

[H_2O] : concentration de H_2O ;

β : ordre relatif au H_2O .

Etant donné que H_2O est en excès par rapport au PA6, sa concentration est constante et elle est donc intégrée dans la constante de vitesse. La nouvelle constante de vitesse est alors appelée constante de vitesse apparente k_{app} . La loi de cinétique s'écrit alors selon l'équation (5.2) :

$$\frac{-d[PA6]}{dt} = k_{app} \times [PA6]^\alpha \quad (5.2)$$

Si $\alpha = 1$ alors :

$$\frac{-d[PA6]}{dt} = k_{app} \times [PA6] \quad (5.3)$$

$$\frac{-d(m_{PA6})}{dt} = k_{app} \times m_{PA6} \quad (5.4)$$

$$\frac{-d(m_{PA6})}{m_{PA6}} = k_{app} \times dt \quad (5.5)$$

$$\ln\left(\frac{m_0}{m}\right) = k_{app} \times t \quad (5.6)$$

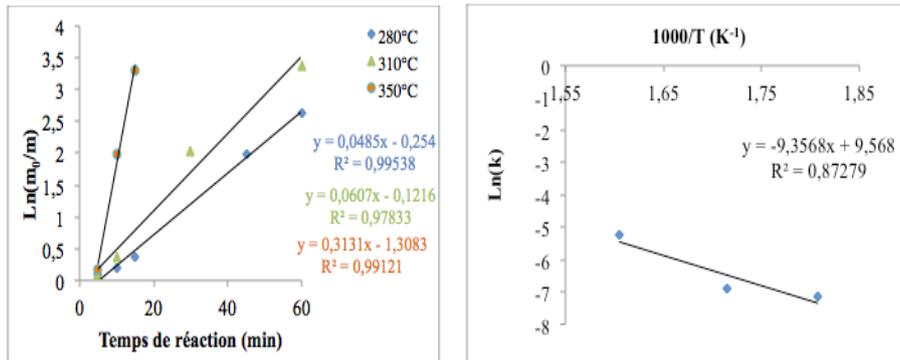
m_0 : masse initiale du PA6 ;
 m : masse restante du PA6 à un instant t ;
 k_{app} : constante de vitesse apparente ;
 t : temps de réaction.

Par ailleurs, l'énergie d'activation (E_a) est calculée par la loi d'Arrhenius (voir équations 5.7 et 5.8).

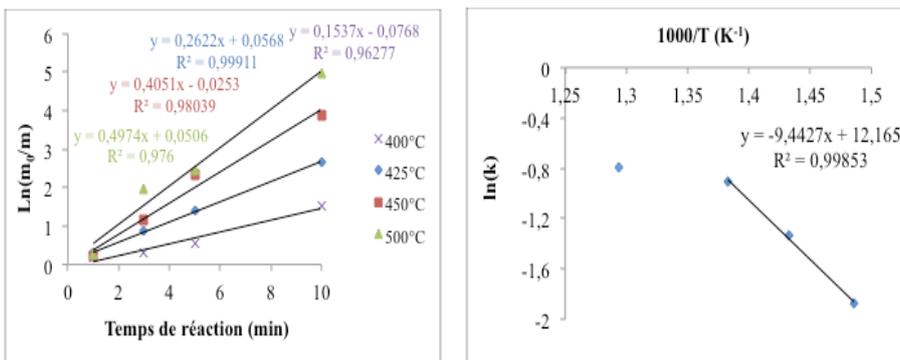
$$k = k_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5.7)$$

$$\ln k = \ln k_0 + \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (5.8)$$

On trace $\ln(m_0/m)$ en fonction du temps de réaction (voir figures 5.2(a) et 5.2(c)) et $\ln(k)$ en fonction de $1000/T$ (voir figures 5.2(b) et 5.2(d)).



(a) $\ln(m_0/m) = f(t)$ en eau sous-critique (b) $\ln(k) = f(1000/T)$ en eau sous-critique



(c) $\ln(m_0/m) = f(t)$ en eau supercritique (d) $\ln(k) = f(1000/T)$ en eau supercritique

FIGURE 5.2 – $\ln(m_0/m) = f(t)$ et $\ln(k) = f(1000/T)$ dans les conditions sous- et supercritiques de l'eau à 25 MPa.

Les figures 5.2(a) et 5.2(c) montrent que l'évolution de $\ln(m_0/m)$ en fonction du temps de réaction est bien linéaire dans les conditions sous- et supercritiques de l'eau. Ce qui

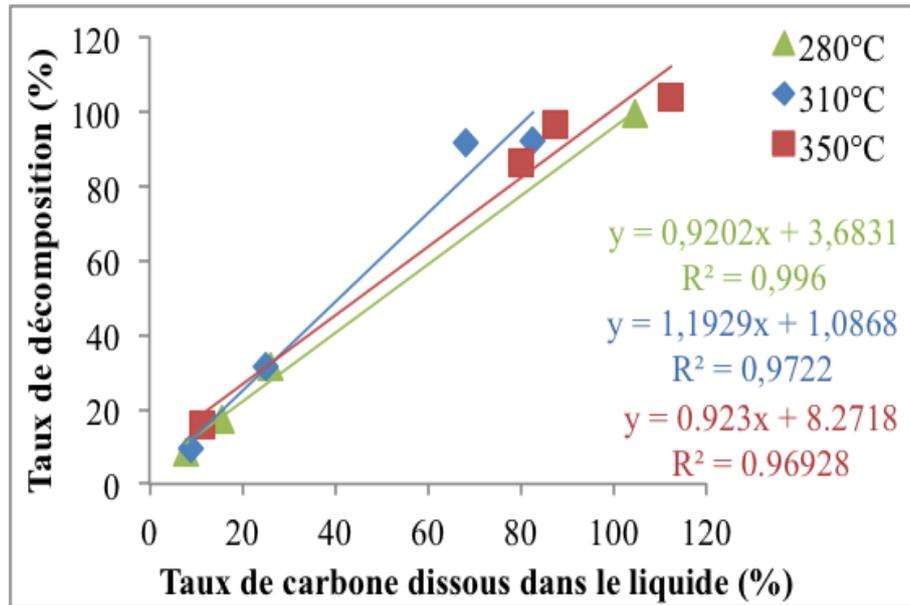
vérifie le pseudo ordre 1 de la réaction. En eau sous-critique, les trois points s'alignent sur une droite (voir figure 5.2(b)), et l'énergie d'activation a été évaluée à 77,79 kJ/mol. En eau supercritique, les quatre points ne sont pas alignés (voir figure 5.2(d)). Cependant, en utilisant les points à 400, 425 et 450 °C, on obtient une droite et l'énergie d'activation peut être évaluée à 78,51 kJ/mol. En rappel de ce qui a été mentionné précédemment, les expériences effectuées à 500 °C ont montré la génération d'une phase gazeuse qui n'était pas quantifiable aux températures inférieures. Ceci met en évidence deux réactions : la dépolymérisation de la résine dans la phase liquide et la formation de gaz. Par conséquent, les mécanismes réactionnels mis en jeu sont différents ce qui justifie la non-linéarité de la loi d'Arrhenius pour la température 500°C à la figure (5.2(d)).

Dans le domaine de linéarité de la loi d'Arrhenius (figure 5.2), les deux valeurs de l'énergie d'activation indiquent que les réactions impliquées devraient être les mêmes dans les deux régions. Ces énergies d'activation correspondent à la dépolymérisation de la résine en des molécules plus légères (oligomères et monomères). Chen *et al.* [Chen et al., 2010] ont évalué l'énergie d'activation de la réaction de décomposition d'un résidu de PA6 à 86,64 kJ/mol dans la gamme de température 280-330°C. Cette valeur est en bonne cohérence avec nos résultats compte tenu des différences de conditions expérimentales. Quant à Iwaya *et al.* [Iwaya et al., 2006], ils ont déterminé l'énergie d'activation de la réaction de décomposition d'un résidu de PA6 en acide amino-caproïque expérimentalement à 97,1 kJ/mol dans la gamme de température 300-360 °C. Ils ont basé le calcul de l'énergie d'activation sur des concentrations de l'acide amino-caproïque (chemin spécifique). Alors que nos calculs sont basés sur les concentrations de PA6. C'est ce qui explique le fait que leur valeur est supérieure à la nôtre. En considérant que la réaction de dépolymérisation contient deux étapes (hypothèse de Iwaya *et al.* [Iwaya et al., 2006]) : la réaction de transformation du PA6 en acide amino-caproïque et la réaction de formation du caprolactame à partir de l'acide amino-caproïque, alors, la 1^{ère} réaction peut être l'étape limitante. Jusqu'à 450°C, la résine se retrouve intégralement dans la phase liquide alors qu'au-delà de 500°C, la résine se répartit majoritairement dans la phase liquide et en partie dans la phase gazeuse.

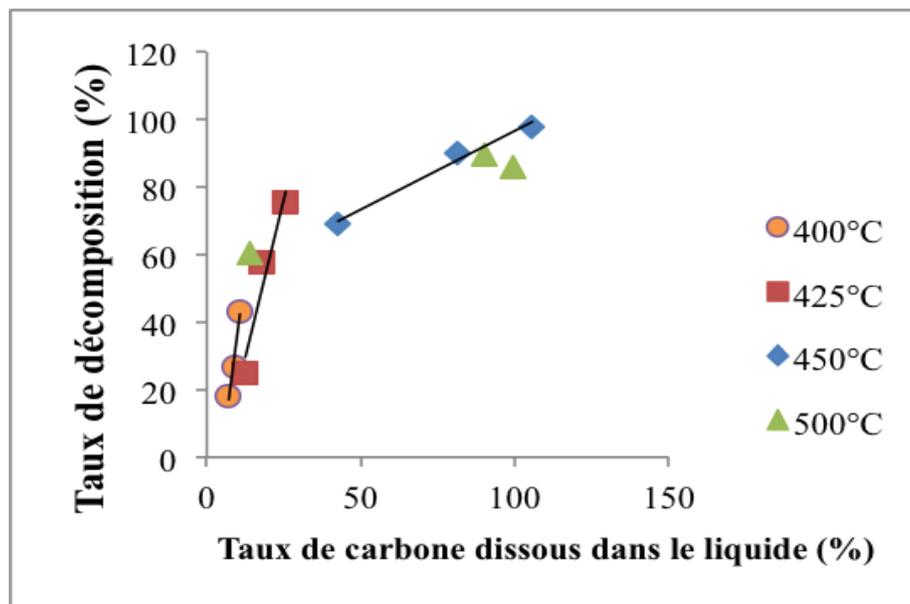
5.2 Mécanismes réactionnels en eau sous- et en supercritique

Au voisinage du point critique, la réaction susceptible d'avoir lieu est une réaction de dépolymérisation plutôt qu'une réaction de dégradation. Les figures (5.3(a)) et (5.3(b)) représentent le taux de décomposition de la résine en fonction du taux de carbone dissous dans la phase liquide en eau sous- et supercritique. En eau sous-critique, les courbes suivent une évolution linéaire et les pentes des trois droites sont proches de 1. Ceci indiquerait que la résine polyamide est totalement dépolymérisée en des produits organiques dissous dans la phase liquide. En supercritique, l'évolution linéaire est obtenue jusqu'à 450°C mais les pentes des droites ne sont pas égales à 1. Le taux de carbone est plus faible que le taux de décomposition de résine. Cet écart entre le taux de décomposition et le taux de carbone dissous dans la phase liquide signifie qu'une partie de la matière se trouve sous une forme et/ou une phase autre que celle détectée dans la phase liquide. A partir de 500°C, l'évolution des courbes change et suit plutôt une évolution polynomiale, ce qui corrobore bien les résultats constatés sur l'étude cinétique de décomposition de la résine.

Ces résultats indiquerait que la réaction impliquée en sous et en supercritique au voisinage du point critique soit une dépolymérisation plutôt qu'une dégradation puisqu'il n'y a pas de formation de phase gazeuse dans ces conditions. En revanche, dans les conditions supercritiques $\geq 500^\circ\text{C}$, on observe une production de gaz.



(a) 350°C



(b) 400°C

FIGURE 5.3 – Taux de décomposition en fonction du taux de carbone dissous dans le liquide à (a) 280°C, 310°C et 350°C et à (b) 400°C, 425°C, 450°C et 500°C et 25 MPa.

5.2.1 Réactions de dépolymérisation en présence d'eau

Dans le domaine de linéarité, la réaction de décomposition devrait commencer par la dépolymérisation de la résine en oligomères et/ou en monomères. Iwaya *et al* [Iwaya *et al.*, 2006] ont émis l'hypothèse que la réaction de dépolymérisation du PA6 se déroule en au minimum deux étapes : la réaction de transformation du PA6 en acide amino-caproïque et la réaction de formation du caprolactame à partir de l'acide amino-caproïque (figure 5.4). Les analyses de GC-MS révèlent la présence du caprolactame (monomère du PA6) et d'autres molécules dans les conditions sous et supercritiques de l'eau. Pour les temps de réaction

courts (5 et 10min), seulement les molécules du caprolactame ont été identifiées. Dans les temps relativement longs (>10min), des molécules plus ou moins lourdes ont été aussi détectées : 1-8-Diazacyclotetradecane-2,9,-dione, 1-Méthylcaprolactame, trans-2-héxène, acide-1-cyclopentène-carboxylique et cyclopentanone. Le point faible de la molécule de PA6 se situe au niveau de la liaison peptidique qui s'hydrolyse notamment en milieu acide à partir de 280°C. La liaison alkyl-amide est aussi sujette à des scissions homolytiques à des températures supérieures à 500°C [Levchik et al., 1999].

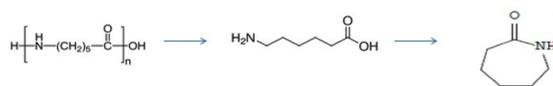
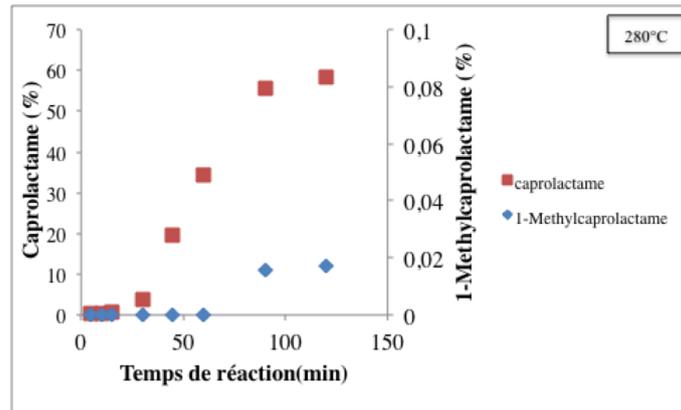


FIGURE 5.4 – Dépolymérisation du PA6 en caprolactame.

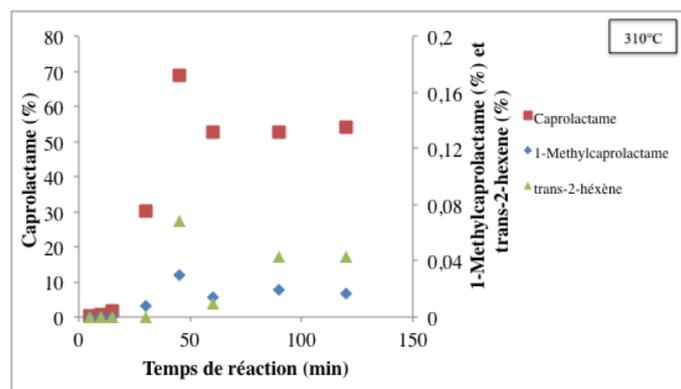
Dans l'intervalle de température [200-300°C], le produit ionique de l'eau augmente à environ 10^{-11} [Kruse and Dinjus, 2007]. Afin de former l'acide 6-aminocaproïque, la réaction de décomposition doit s'initier par la coupure de la liaison carbone-azote. En eau sous-critique, les ions H^+ peuvent réagir avec le groupement fonctionnel amide afin de former l'ammonium. Ce centre positif favorise l'hydroxylation du carbone dans le groupement amide. Le groupement carbonyle est donc transformé en acide carboxylique. L'amine et l'acide carboxylique sont les terminaisons de la molécule intermédiaire. La molécule résultante est l'acide 6-aminocaproïque. Expérimentalement, l'acide 6-aminocaproïque n'a pas été détecté par GC-MS, pour les conditions opératoires étudiées, il semblerait donc que ce composé réagisse rapidement pour former des composés tels que le caprolactame, identifiés pour des temps de réaction courts. En résumé, le schéma réactionnel de la dépolymérisation du PA6 consiste en l'hydrolyse des amides pour former de l'acide 6-aminocaproïque suivie par la cyclodéshydratation de l'acide 6-aminocaproïque en caprolactame. Ce type de scission chimique a été étudié par Chen *et al.* [Chen et al., 2010] et Iwaya *et al.* [Iwaya et al., 2006]. Finalement, l'acide 6-aminocaproïque se déshydrate rapidement et produit du caprolactame. Seul le caprolactame est produit en petites quantités dans les temps de réaction courts. On note que les phases liquides récupérées sont hétérogènes et contiennent des molécules insolubles. Par conséquent, la résine n'est pas complètement dissoute dans la phase liquide dans les temps courts, comme évoqué au chapitre 3 (sections 3.2 et 3.4).

5.2.2 Réactions après la dépolymérisation

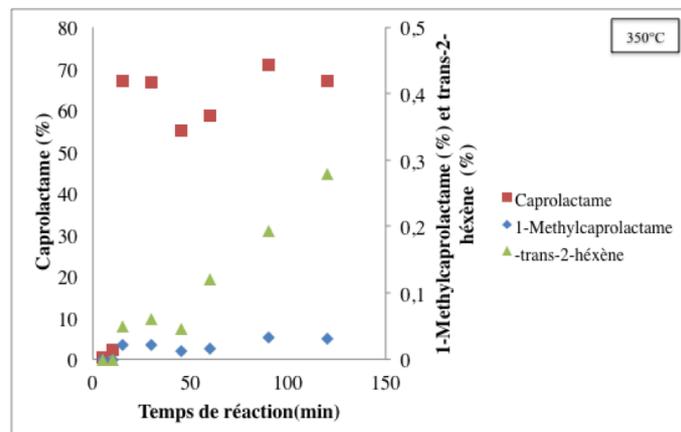
Dans le domaine de stabilité (15-30min), après la dépolymérisation, des réactions de repolymérisation en produits lourds ou de décomposition en produits secondaires dérivés du caprolactame peuvent avoir lieu. Expérimentalement, les produits majoritaires détectés sont : le caprolactame, le 1-méthylcaprolactame et le trans-2-héxène. Le profil d'évolution de ces produits est présenté dans la figure (5.5).



(a) 280°C



(b) 310°C



(c) 350°C

FIGURE 5.5 – Profil d'évolution de caprolactame, du trans-2-héxène et de 1-Méthylcaprolactame en fonction du temps de réaction à 280, 310 et 350°C et 25 MPa.

Ensuite, dans les temps plus longs, le taux de caprolactame continue à augmenter pour atteindre un maximum de 70 % en masse à 350°C et d'autres molécules comme le 1-méthylcaprolactame et le trans-2-héxène apparaissent. Le produit 1-méthylcaprolactame commence à se former à 90, 30 et 15min respectivement à 280, 310 et 350°C. En revanche, le produit trans-2-héxène est formé à partir de 45 et 15min respectivement à 310 et 350°C. Cependant, le caprolactame reste le produit majoritaire. Les taux de 1-Méthylcaprolactame

et le trans-2-héxène augmentent avec la température pour des temps de réaction équivalents mais restent inférieurs comparativement au taux de caprolactame. Le taux de caprolactame semble diminuer à 45 et 30min à 310°C et 350°C, puis ré-augmente jusqu'à 120min à 350°C. D'un point de vue mécanistique, le caprolactame est formé en premier lieu, puis les produits 1-méthylcaprolactame et trans-2-héxène sont formés dans un deuxième temps (figure 5.6).

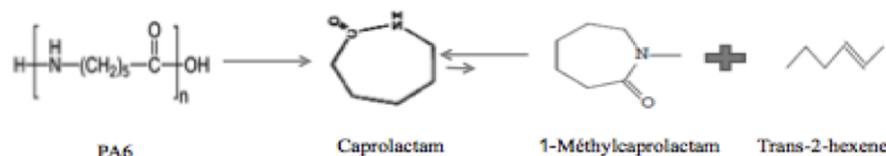


FIGURE 5.6 – Schéma de dépolymérisation de PA6.

D'autres molécules plus ou moins lourdes sont présentes mais dans des quantités faibles tels que : Le dimère 1-8-Diazacyclotetradécane-2,9,-dione, l'acide hexanoïque et le cyclopentanone. Un schéma réactionnel global mettant en évidence les réactions qui peuvent avoir lieu dans l'eau peut être proposé dans la figure 5.7 :

- le caprolactame pourrait être transformé en 1-méthylcaprolactame ou peut réagir avec une autre molécule identique pour produire le dimère 1-8-Diazacyclotetradécane-2,9,-dione ;
- le dimère pourrait être transformé en Trans-2-héxène ;
- le 1-méthylcaprolactame pourrait être transformé en cyclopentanone.

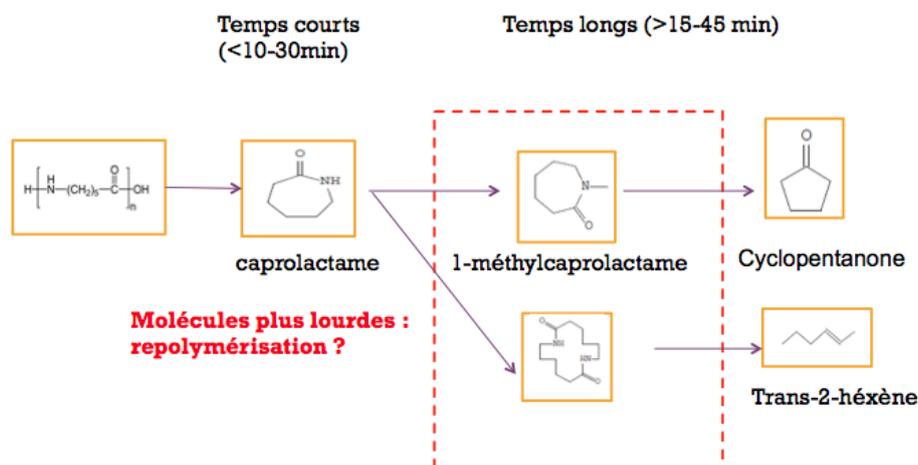


FIGURE 5.7 – Schéma réactionnel de dépolymérisation de la résine dans l'eau.

La détection des molécules plus lourdes que le caprolactame implique un phénomène de repolymérisation qui pourrait se produire dans ces conditions comme reporté dans la littérature [Piñero-Hernanz et al., 2008]. Ce phénomène est plus marqué à 45 et 60min ou la perte de masse, au cours du traitement, est plus faible (figures 3.18 et 3.19 du chapitre 3). En effet, la réaction de repolymérisation initiée par la transformation du caprolactame au 1-méthyl-caprolactame peut conduire à la formation d'un dépôt à la surface des fibres, ce qui augmente la masse de résidu et donc diminue la perte de masse. Ce phénomène est

récurrent dans la littérature. En fait, la décomposition des phénols par des réactions de polycondensation conduit à la formation de différents polymères à chaîne courte. A partir de ces produits intermédiaires, les gaz et la formation de coke peuvent se produire. En outre, Yong et Matsumura [Yong and Matsumura, 2013] ont indiqué que la décomposition du phénol dans l'eau dans des conditions quasi-critiques conduit à une compétition entre la formation de gaz et la formation de charbon. La repolymérisation des produits de décomposition pourrait ainsi former une couche qui peut rester sur la surface des fibres de carbone récupéré après refroidissement.

Par ailleurs, les réactions de décomposition sont plutôt favorisées en utilisant des alcools des alcools primaires (MeOH) que des alcools secondaires (iPrOH) [Kaweetirawatt et al., 2012]. En effet, Kaweetirawatt *et al.* [Kaweetirawatt et al., 2012], ont obtenu un taux de caprolactame de 91 % en présence de l'iPrOH contre 14 % en présence du MeOH. Ces auteurs ont également détecté du 1-méthylcaprolactame en présence de MeOH indiquant l'implication de l'alcool dans les réactions de transformation du caprolactame. Cependant, en présence de l'iPrOH, le caprolactame est exclusivement obtenu. L'effet stérique du groupement isopropyle dans l'iPrOH doit empêcher l'alkylation de l'atome d'azote au niveau de la fonction amide. Ce résultat est en accord avec notre étude préliminaire (effet de solvant) puisque ces mêmes composés parmi d'autres ont été détectés dans les analyses par GC-MS en utilisant l'éthanol supercritique (EtOH) (voir annexe G).

En présence d'acétone, d'autres molécules ont été détectées voir (voir annexe G). Ce qui implique que les mécanismes de réaction de dépolymérisation et des réactions après la dépolymérisation sont différents de ceux en eau et en éthanol.

5.2.3 Réactions de dégradation

A partir de 500°C, une phase gazeuse est formée. Pour des temps de réaction de 5 et 30min à 500°C, la somme du taux de carbone mesuré dans la phase liquide et celui mesuré dans la phase gazeuse est égale au taux de résine éliminée (figure 5.8), indiquant que le bilan matière est établi.

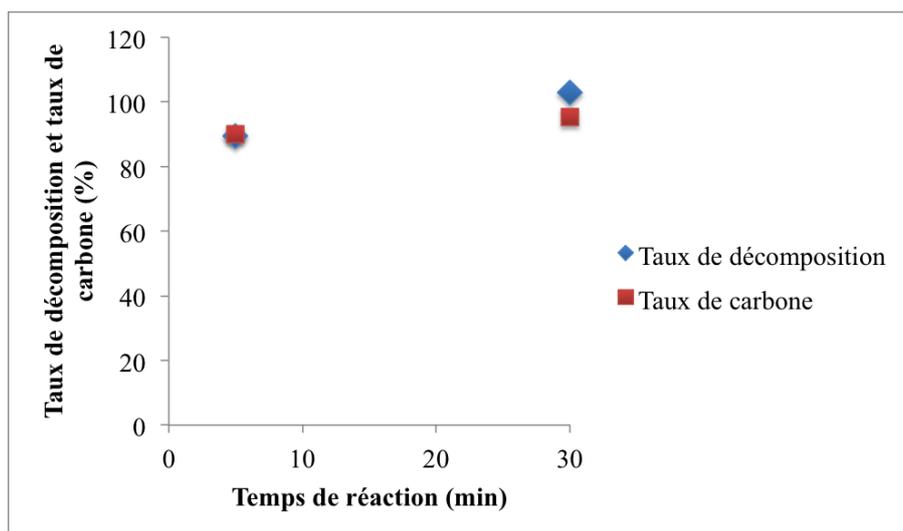


FIGURE 5.8 – Taux de décomposition et taux de carbone en fonction du temps de réaction à 500°C et 25 MPa pour les temps de réaction 5 et 30min.

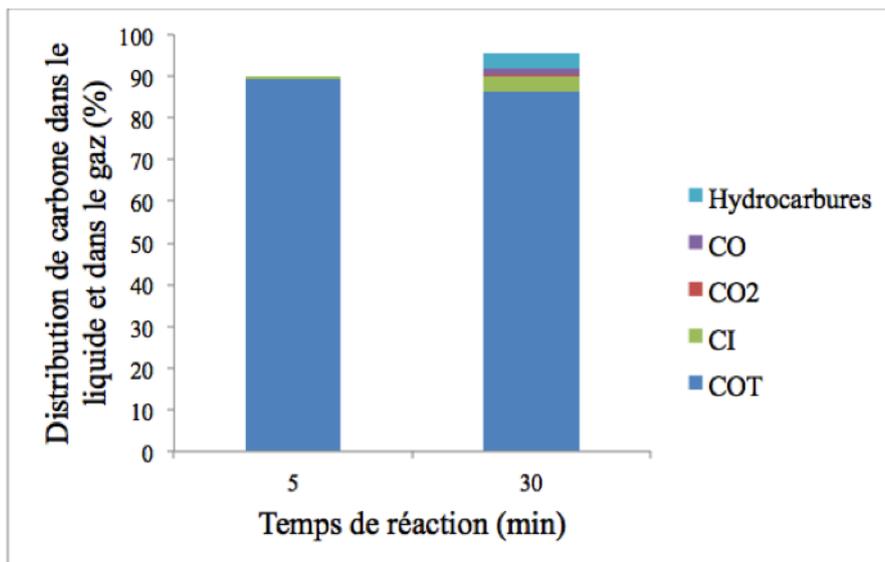
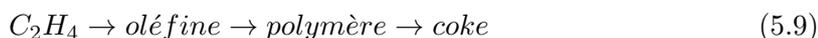


FIGURE 5.9 – Distribution de carbone dans le liquide et dans le gaz à 500°C pour les temps de réaction 5 et 30min.

La figure 5.9 présente la distribution du carbone dans la phase liquide (COT, CI) et dans la phase gazeuse (hydrocarbures, CO, CO_2). La quantité importante de COT indique que la résine est majoritairement décomposée en molécules organiques solubles. Cependant, en augmentant le temps de réaction, la quantité de carbone inorganique (CI) dans la phase liquide augmente de 0,45 à 3,65 %, la quantité de carbone organique (COT) diminue de 89,46 à 86,33 %, et la quantité de gaz produits augmente. La phase gazeuse a été quantifiée par μ -GC. Les gaz détectés sont H_2 , CO, CO_2 , CH_4 et quelques autres hydrocarbures (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 et C_3H_8). Les composés C_2H_2 et C_3H_8 sont en quantités faibles ou inférieures au seuil de détection. La figure 5.9 montre que la quantité de CO_2 est faible, après 30 min de temps de réaction. Cette faible quantité de CO_2 s'explique par l'augmentation significative du CI dans la phase liquide, provenant de la solubilisation du CO_2 en carbonates. Au-delà de 500°C, la quantité de gaz augmente de manière significative. La figure 5.10 montre l'évolution du nombre de mole de chaque gaz (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6) en fonction de la température après 15 min de temps de réaction. Les molécules gazeuses identifiées à chaque température ne représentent pas les mêmes fractions de la phase gazeuse, ce qui témoigne d'une évolution des réactions prédominantes en fonction de la température. Le nombre de mole de chaque gaz suit la même évolution après 10 et 15min de temps de réaction (voir annexe D). A 500°C, le gaz majoritaire est l'hydrogène ($1,07E-05$ moles), tandis qu'à 550°C le CO est produit en plus grandes quantités ($8,64E-05$ moles) et à 600°C le méthane est prédominant ($2,59E-04$ mole). Les profils observés semblent indiquer que le CH_4 est préférentiellement produit dans ces conditions. Les quantités de C_3H_8 , CO et CH_4 présentent un maximum à 550°C et la quantité de C_2H_2 diminue avec la température. Par contre, les quantités de C_2H_6 , CO_2 , CH_4 et H_2 augmentent avec la température. C_2H_4 résulte de la déshydrogénation du C_2H_6 . A 600°C, la quantité de C_2H_4 est faible, alors que la quantité de C_2H_6 est élevée. D'après Dybkjar [Dybkjaer, 1995], l'éthylène peut être polymérisé à 600°C selon le mécanisme présenté à l'équation (5.9). Ainsi la diminution de la quantité d'éthylène est probablement due à des réactions concurrentes de polymérisation ou d'hydrogénation.



L'hydrolyse de la liaison amide (-C(O)-NH-) conduit à la formation de dérivés d'acides carboxyliques et aminés. La décomposition des groupes acides conduit à la formation du CO_2 et une régénération de la quantité d'eau. Les résidus organiques peuvent réagir avec l'eau afin de former du H_2 et du CO.

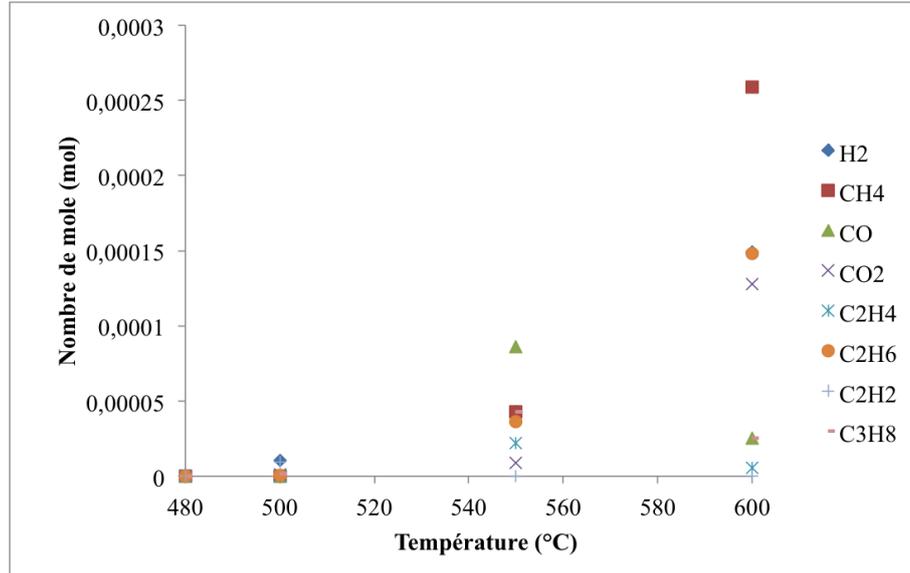
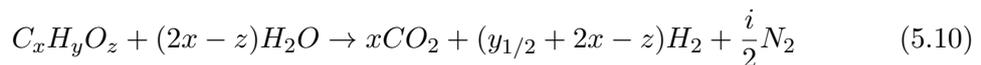


FIGURE 5.10 – Le nombre de moles de chaque gaz en fonction de la température à 500°C, 550°C et 600°C et à 25 MPa au bout de 15min de temps de réaction.

Par conséquent, les mécanismes réactionnels de la décomposition de résine impliquent la réaction de dépolymérisation en produits organiques dans la phase liquide et la réaction de dégradation en produits gazeux. La réaction de dégradation peut être décrite selon l'équation (5.10).



Ainsi, à 600°C et 15 min, 0,1g de composite produit 4 % en masse de CH_4 . Ce qui est intéressant du point de vue valorisation de résine et représente un avantage du procédé de solvolysse. Le tableau 5.2 montre le Pouvoir Calorifique Inférieur calculé pour les gaz obtenus après 15 min de réaction à différentes températures. Les valeurs sont données pour le gaz obtenu puis ramenées à la quantité de résine initiale dans le composite. Dans la littérature, peu d'études s'intéressent à la valorisation énergétique des gaz produits par le procédé de solvolysse dans le cadre du recyclage des fibres de carbone étant donné que la quantité de gaz produite est très faible. Cependant, dans ce contexte, Yildirim et al. [Yildirim et al., 2014] ont étudié la dépolymérisation d'une résine phénolique et la gazéification des produits organiques récupérés dans la phase liquide pendant 30min à 500°C. Dans leur étude, ils ont obtenu 41, 23,7, 17, et 11 % en volume respectivement de H_2 , CO_2 , CO et CH_4 . Dans notre étude, 45 %, 39 % et 15 % en volume molaire de H_2 , CO_2 et d'hydrocarbures ont été formés. La formation de ces gaz est un aspect intéressant du procédé et peut faire l'objet de la valorisation de la résine dégradée en phase gazeuse, d'autant plus que les images MEBE des fibres récupérées ne présentent pas de fissures ou de brisures dans ces conditions considérées comme sévères (voir figures 3.16(e), 3.16(d) et 3.16(f) du chapitre 3).

TABLE 5.2 – Pouvoir Calorifique Inférieur calculé pour les gaz obtenus après 15 min de réaction à différentes températures.

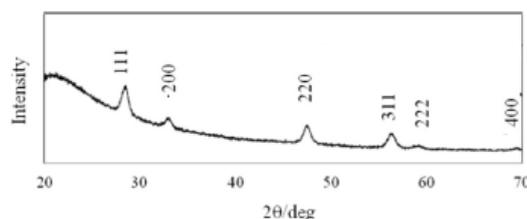
Température (°C)	500	550	600
PCI (kJ)	0,019	0,251	0,550
PCI (kJ/g composite)	0,188	2,508	5,501
PCI (kJ/g résine)	0,482	6,430	14,105

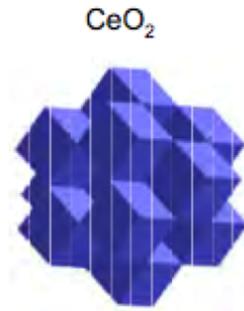
5.3 Limitation des réactions de repolymérisation

Comme vu dans la section 3.4 du chapitre 3 et la section 5.2.2 de ce chapitre, des réactions de repolymérisation pourraient avoir lieu dans les temps relativement longs ([Kenji et al., 1995], [Elghazzoui, 2012]). Par ailleurs, il a été reporté que le CeO_2 est efficace pour limiter les réactions de repolymérisation [Boucard, 2014]. Pour cela, le CeO_2 est utilisé afin d'accélérer la réaction de décomposition de la résine et limiter ces réactions de repolymérisation indésirables. En parallèle, nous nous intéressons à examiner l'impact du catalyseur sur la production du monomère caprolactame.

5.3.1 Catalyseur Oxyde de Cérium (CeO_2) : propriétés

Le catalyseur est synthétisé par un procédé hydrothermal décrit dans l'annexe I. Il a une structure cristalline présentée par les pics observés dans le spectre DRX dans la figure 5.11. Il existe deux morphologies de CeO_2 : le CeO_2 octaédrique et le CeO_2 cubique. Plusieurs études antérieures au sein du même laboratoire ont évalué l'effet catalytique de l'oxyde de cérium [Boucard, 2014]. Ces études montrent que le catalyseur améliore la réactivité de l'eau durant les procédés hydrothermaux. Son activité catalytique revient à son activité rédox Ce^{4+}/Ce^{3+} . Selon ces études, le CeO_2 cubique (figure 5.12) a une efficacité catalytique plus importante comparée à celle du CeO_2 octaédrique. Pour cette raison, le CeO_2 cubique a été donc choisi pour notre étude. Le diamètre réel du CeO_2 cubique est environ 7 nm. Au delà de pH = 5, les nanoparticules de CeO_2 ont tendance à s'agréger [Auffan, 2008].

FIGURE 5.11 – Spectre DRX des nanoparticules CeO_2 synthétisées [Dejhosseini et al., 2013].

FIGURE 5.12 – Structure cristalline cubique de CeO_2 [Auffan, 2008].

Tout d'abord, le taux de décomposition de résine a été évalué, en présence de catalyseur et comparées aux réactions menées sans catalyseur. La figure 5.13 représente le taux de décomposition de résine en fonction du temps de réaction de 5 à 120min à 280°C, 25 MPa avec 0 et 3 % de catalyseur.

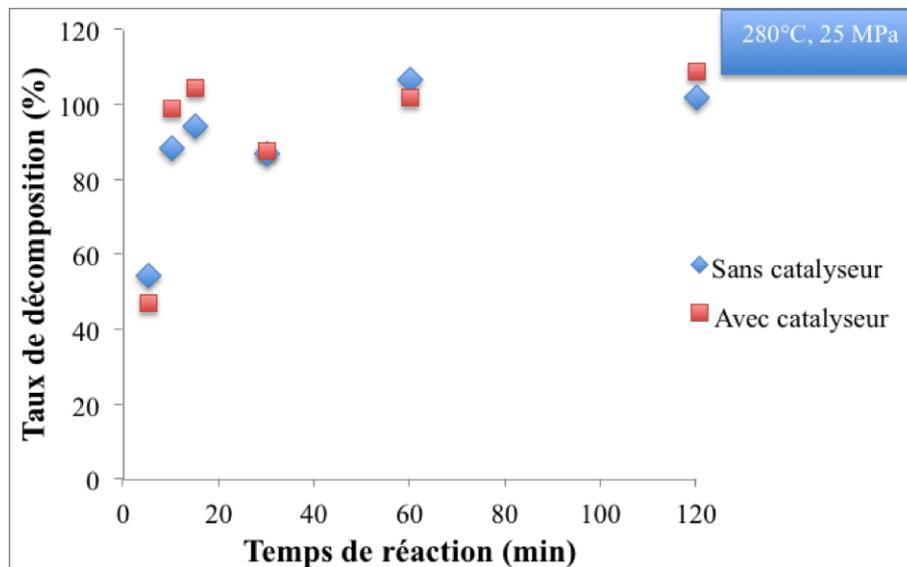


FIGURE 5.13 – Taux de décomposition en fonction du temps de réaction (5, 10, 15, 30, 60 et 120min) à 280°C et 25MPa avec 0 et 3 % de catalyseur.

Sans catalyseur, on observe que le taux de décomposition de résine augmente entre 5 et 15min de 54,26 à 94,39 % et diminue de 94,39 à 87,05 % en masse respectivement entre 15 et 30 min. Cette diminution peut être due aux réactions de repolymérisation. A titre de rappel, les résultats précédents réalisés à Albi montrent que des réactions de repolymérisation peuvent se produire pour des temps de réaction ≥ 45 min (voir section 3.4). La vitesse de montée en température du réacteur à Sendai étant plus rapide qu'Albi (voir figure 5.14), ce phénomène de repolymérisation sera logiquement constaté plus tôt, à savoir à partir de 30min et non plus à 45min.

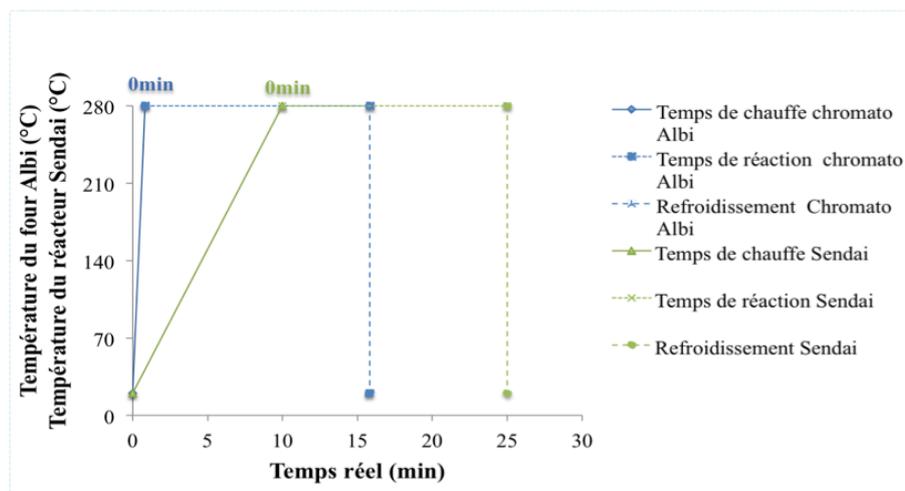


FIGURE 5.14 – Évolution de la température en fonction du temps dans les fours à Albi et à Sendai

En présence de catalyseur, le taux de décomposition de la résine suit le même profil que celui obtenu sans catalyseur jusqu'à 30min. Au-delà de 30min, le taux de décomposition augmente et atteint un maximum de 101,98 et 108,92 % en masse à 120min avec et sans catalyseur. Les produits raisonnablement envisageables par scission de la structure de la chaîne hydrocarbonée du polymère sont soit le monomère, soit des oligomères de type dimère, trimère... Cela conduit à obtenir des molécules solubles et/ou insolubles dans le milieu réactionnel utilisé. Les expériences menées à Albi n'avaient pas permis d'isoler des molécules insolubles en fin d'expérience, c'est-à-dire des solides non accrochés aux fibres de carbone. Cependant, les expériences menées à basse température avec un "lit" de composite (section 3.2 du chapitre 3) avaient montré que la résine semblait être éliminée puis se resolidifiait à la surface du composite partiellement décomposé. Il semblerait donc qu'une partie de la résine puisse se décrocher (solubilisation, fusion, réaction...) puis se solidifier lors du refroidissement (repolymérisation ou simple changement d'état avec la température). De plus, lors des analyses de spectroscopie Raman, la fusion/solidification de la résine a été observée lorsque l'énergie du laser était élevée (voir annexe E). Ainsi, les molécules obtenues dans une phase insoluble après refroidissement, identifiées dans ces expériences, pourraient expliquer l'écart obtenu entre le taux de résine éliminé (perte de masse de résine) et la quantité de carbone organique dans la phase liquide (section 3.4 du chapitre 3).

Les molécules insolubles représentent des pourcentages non négligeables par rapport à la quantité totale de résine (voir figure 5.15 dans le paragraphe suivant), on a choisi donc d'analyser ces molécules insolubles par chromatographie d'exclusion stérique. Cette analyse permet de déterminer la taille des molécules présentes en se basant sur leurs poids moléculaires moyen qui peut amener une réponse sur le phénomène de repolymérisation. Ces produits insolubles seront ensuite analysés par spectroscopie Infrarouge qui permettra d'identifier les liaisons chimiques présentes. Les produits solubles dans la phase aqueuse seront analysés d'une part par GC-MS afin de les identifier et de les quantifier. Les différentes caractérisations seront présentées dans les sections suivantes.

5.3.2 Caractérisation de la résine sous forme de masses insolubles

Le taux de masses insolubles récupérées a été évalué dans les expériences non-catalytiques et les expériences catalytiques (en présence de 3 % de catalyseur), l'analyse MEB a permis

d'observer la présence de cérium à la surface des masses insolubles dont le taux a pu être déterminé par une procédure acide selon la Norme FN EN ISO 16967 Mai 2015. Les solutions récupérées lors de cette procédure normée ont été analysées par ICP. Les masses de catalyseur dans les masses insolubles récupérées n'ont pas dépassé un maximum de 0,007 g/ 0,082g de résine (soit 1/10 de la masse). Ces masses ont été prises en compte dans le calcul du taux de masses insolubles dans les expériences catalytiques. La figure 5.15 représente le taux de masses insolubles récupérées lors des expériences catalytiques et non catalytiques en fonction du temps. Les deux courbes évoluent de la même manière et montrent une zone d'augmentation entre 0 et 30 min et une zone de diminution de 30 à 120min. Néanmoins, des différences notables peuvent être constatées. En effet, le taux de masses insolubles augmente entre 0 et 30min respectivement de 23,29 à 53,32 % en absence du catalyseur et de 20,61 à 61,89 % en présence du catalyseur. Ensuite, le taux diminue entre 30 et 120min de 61,89 % à 0 % avec catalyseur et de 53,32 % à 14,19 % sans catalyseur. Entre 0 et 15min, la présence de catalyseur n'a pas d'influence significative sur le taux de masses non solubles. Cependant, à 30 min, on note un maximum de masses insolubles de 61,89 % avec catalyseur vis à vis seulement 53,32 % sans catalyseur. En présence du catalyseur, la décomposition de la résine est supérieure ce qui entraîne une quantité de masses insolubles formées plus importante. Le catalyseur semble favoriser la conversion de la résine en masse insoluble. Au-delà de 30min, en présence de catalyseur, le taux de masses insolubles élevé est rapidement inférieur à celui déterminé en son absence. Les produits insolubles, en se décomposant, se solubilisent au fur et à mesure que le temps de réaction augmente. Le catalyseur présente clairement un effet amplificateur d'évolution. Le catalyseur montre une activité catalytique maximale à 30min. Cependant, selon le graphe de la figure 5.13, le taux de décomposition de la résine diminue légèrement à 30min par rapport à ceux à 10 et 15 min même en présence de 3 % de catalyseur. Ce qui va dans le sens d'une repolymérisation. Pour cela, ces produits insolubles récupérés seront, tout d'abord analysés par CES afin de déterminer leurs poids moléculaires et mieux comprendre le mécanisme d'élimination et de conversion de la résine.

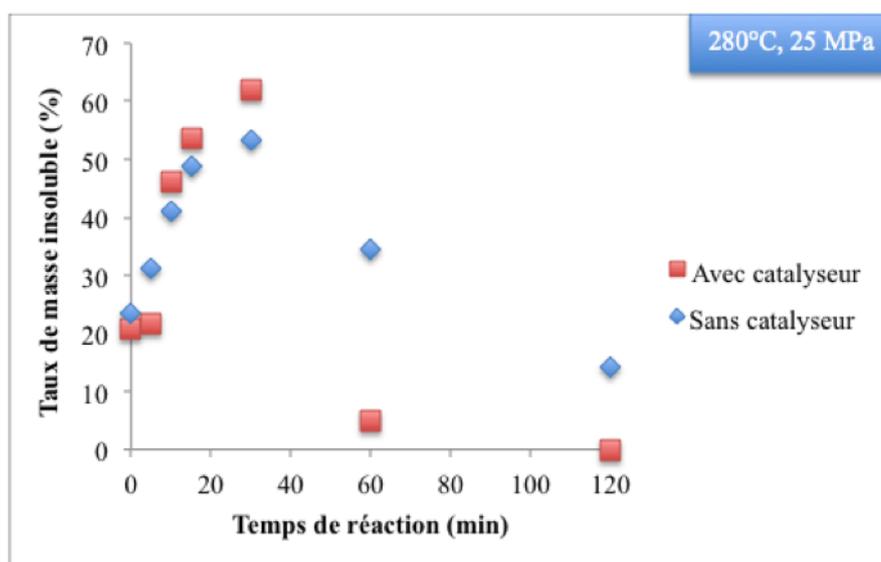


FIGURE 5.15 – Taux de masses insolubles à 280°C et 25 MPa pour des temps de réaction allant de 5 à 120min avec 0 et 3 % de catalyseur.

Taille des masses insolubles (Poids moléculaire)

Les masses insolubles récupérées du traitement non-catalytique et du traitement catalytique à 280°C, 25 MPa à 10 et 30min sont dissous dans un mélange de méthacresol/chloroforme (50/50) et ensuite analysée par CES pour déterminer la distribution de la masse moléculaire. La figure 5.16 montre les courbes du PA6 pur (centré à 58000 g/mol) et les courbes correspondant aux masses insolubles récupérées des expériences catalytiques et non-catalytiques à (280°C et 25MPa à 10 et 30min).

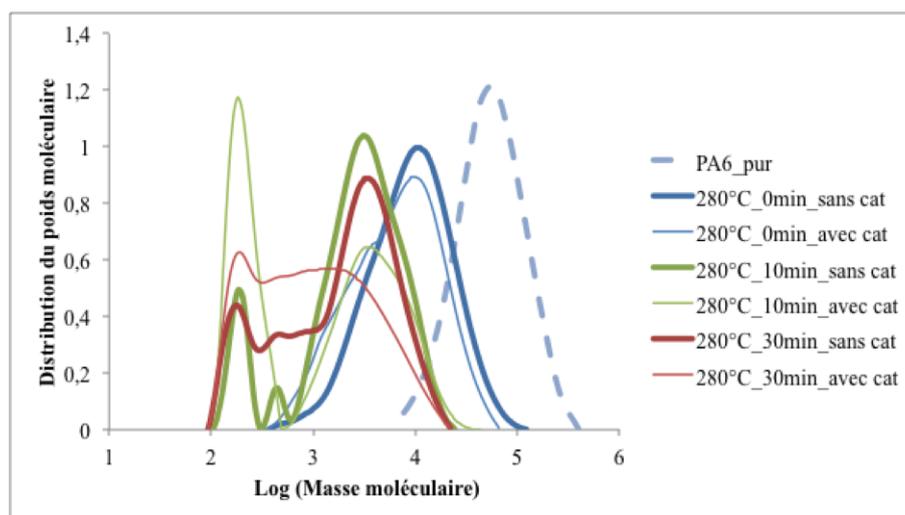


FIGURE 5.16 – Analyses CES des masses polymériques insolubles dissous à 280°C, 25 MPa pour les temps de réaction 10 et 30 min avec 0 et 3 % catalyseur.

Les pics correspondant aux masses insolubles provenant de la résine décomposée ont des masses moléculaires inférieures à celle du polymère. Ces composés proviennent de diverses scissions de la chaîne du polymère qui sont des intermédiaires réactionnels de sa décomposition. Sans catalyseur, la figure 5.16 montre qu'à 10min de temps de réaction, les produits insolubles présentent trois pics distincts décalés du pic du PA6 ayant des masses moléculaires inférieures (200, 410 et 3206 g/mol), où l'intensité la plus élevée (et donc la quantité) est attribuée à la masse moléculaire la plus importante (3206 g/mol). Par conséquent, à 10min de temps de réaction, la résine est principalement convertie en oligomères, et dans une moindre mesure en petites molécules. A 30min, l'aire du pic le plus large a diminué et son maximum est légèrement décalé vers des masses moléculaires plus importantes (3381 g/mol) par rapport à celui de 10min. Simultanément, la région entre 100 et 800 g/mol montre des quantités de molécules plus importantes. Par conséquent, l'augmentation du temps de réaction mène à la production de molécules plus légères ayant des masses moléculaires de l'ordre de 100 - 800 g/mol. Cependant, il semblerait que des molécules plus lourdes soient créées, ce qui est probablement dû à des réactions de repolymérisation. Avec catalyseur, 10 minutes de temps de réaction aboutissent à deux catégories principales de molécules ayant des masses moléculaires de 210 et 3300 g/mol. La fragmentation de la résine pourrait être interprétée comme le résultat de la rupture de deux types de liaisons fragiles. En augmentant le temps de réaction, l'intensité globale des pics est significativement abaissée et tend à montrer deux pics ayant des masses moléculaires proches de celle du caprolactame (113 g/mol). La forme de cette courbe indique que des molécules plus lourdes et une partie des molécules plus légères sont consommées et que des molécules à poids moléculaire intermédiaire sont obtenues. Par conséquent, la

décomposition, exprimée par la réduction de la longueur des molécules, est nettement plus efficace avec un temps de réaction plus long. En ce qui concerne les solides obtenus du procédé catalytique et non catalytique après 10min, le poids moléculaire des molécules obtenues à partir des expériences catalytiques indique clairement un taux de décomposition plus élevé. En augmentant le temps de réaction, on peut tirer la même conclusion. Cela signifie que la réaction de décomposition permettant de récupérer le monomère est plus rapide avec catalyseur que sans catalyseur. Ainsi, CeO_2 semble efficace pour accélérer le processus de dépolymérisation (production de molécules ayant un poids moléculaire proche de celui du monomère) et pour inhiber ce phénomène indésirable de repolymérisation.

Modélisation cinétique de l'évolution de la distribution de taille des molécules insolubles

Comme le montre la figure 5.16, la distribution du nombre de molécules polymériques et oligomériques insolubles varie en fonction du temps, et en présence de catalyseur. Ces molécules de poids moléculaire plus faible que le PA6 indiquent que la chaîne polymérique a été brisée au profit de fragments "lourds" qui seraient inclus dans cette phase solide récupérée et de fragments "légers" qui pourraient se trouver dans la phase solide (molécules insolubles) ou dans la phase liquide (molécules dissoutes). La représentation schématique d'une dépolymérisation correspond à la rupture d'une ou plusieurs liaisons entre monomères au sein de la chaîne polymérique. Ainsi la distribution du nombre de molécules en fonction de la masse moléculaire (ou nombre d'unités monomériques) va varier (voir figure 5.17). Les données de CES sont ainsi utilisées pour définir la longueur de chaîne (équation (5.11) de chaque famille de molécules dont la masse moléculaire est connue. Ainsi, à chaque longueur de chaîne (nombre d'unité monomérique) correspond un nombre de molécules.

$$\text{Longueur de la chaîne} = \left(\frac{\text{Masse molaire du polymère}}{\text{Masse molaire du monomère}} \right) \quad (5.11)$$

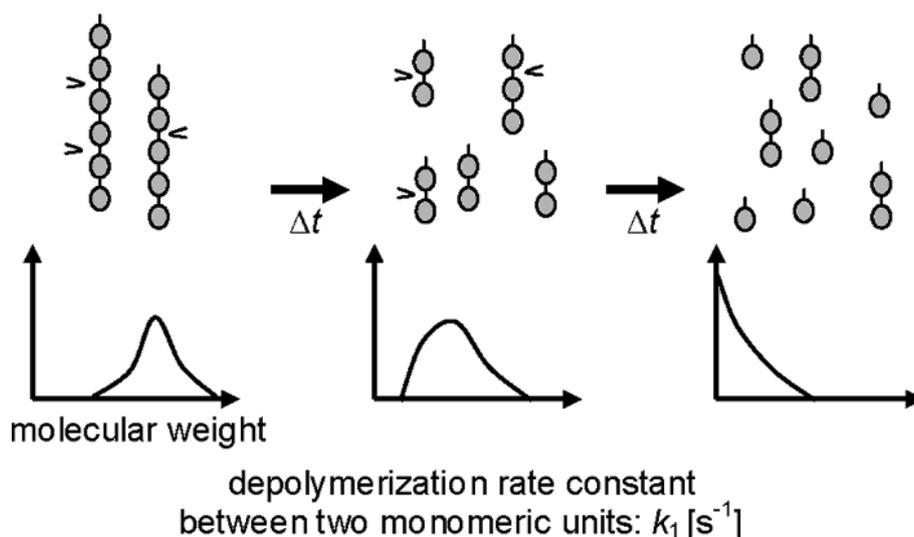


FIGURE 5.17 – Schéma de rupture d'une ou plusieurs liaisons entre monomères [Takami et al., 2012].

Afin d'étudier l'impact du catalyseur sur la cinétique de ces phénomènes et donc sur la valeur de la constante de vitesse de réaction, une approche par simulation Monte-Carlo

cinétique a été utilisée. En effet, l'approche statistique permet de prendre en compte le caractère aléatoire de la dissociation des liaisons équivalentes. Le programme permet ainsi de sélectionner une liaison à briser, le résultat de la dissociation conduit à la production de deux molécules de longueur de chaîne définie, ce qui modifie ainsi la distribution du nombre de molécules en fonction de la longueur de chaîne. Le temps de simulation est normé par la constante de vitesse de réaction choisie arbitrairement à 1 s^{-1} . Ainsi lorsque le profil de distribution simulé correspond à la distribution expérimentale, la valeur de la constante de vitesse expérimentale peut être recalculée selon l'équation 5.12.

$$k_e = \left(\frac{t_s}{t_e}\right) \times k_s \quad (5.12)$$

- t_s : temps de réaction dans la simulation (s)
- t_e : temps de réaction expérimental (s)
- k_s : constante de vitesse normée (s^{-1})
- k_e : constante de vitesse expérimentale (s^{-1}).

La structure du programme peut être résumée dans la figure 5.18. L'algorithme du programme de simulation est consultable dans l'annexe H.

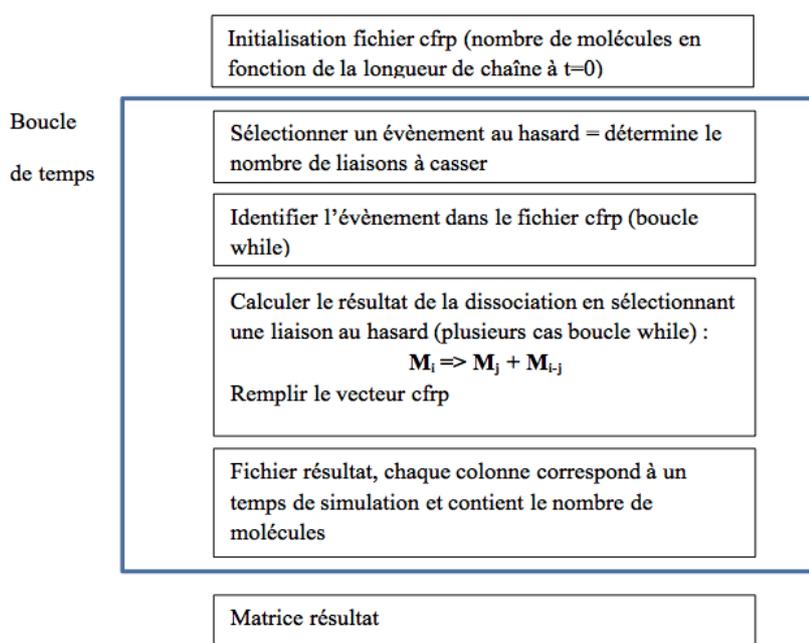


FIGURE 5.18 – Structure du programme.

Le programme de simulation doit donc être initialisé. Pour mémoire, les données expérimentales correspondent à la distribution du nombre de molécules en fonction du nombre d'unité monomérique dans la molécule, pour le solide récupéré, détaché du composite. La simulation vise à déterminer la constante de vitesse de dissociation des molécules composant ce solide, pouvant être différent du PA6. En effet, la figure 5.19 montre que les molécules insolubles obtenues après 0 min de temps de réaction (après la phase de montée en température) ont une distribution de longueur de chaîne plus restreinte que le PA6 initial. Ainsi l'expérience à 0 min servira de données d'initialisation du programme. La

constante de vitesse de réaction déterminée correspondra uniquement à la dissociation des molécules contenues dans cette phase insoluble.

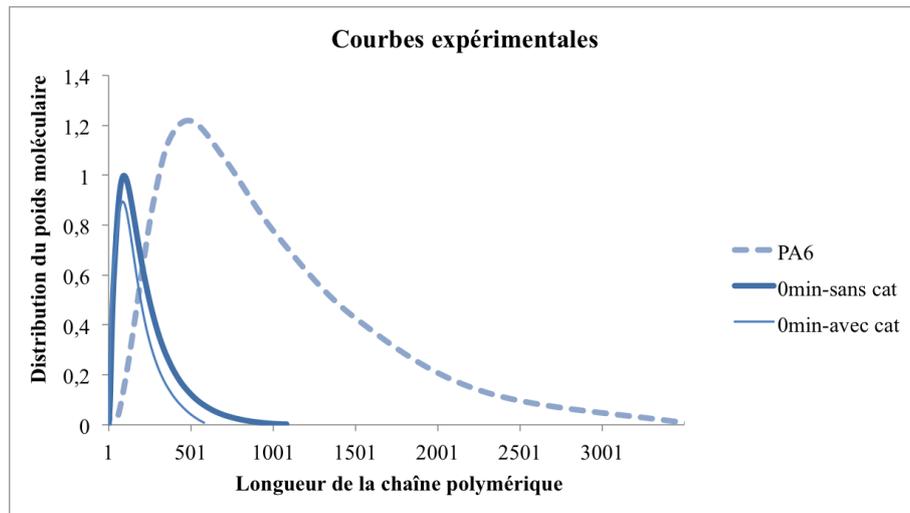
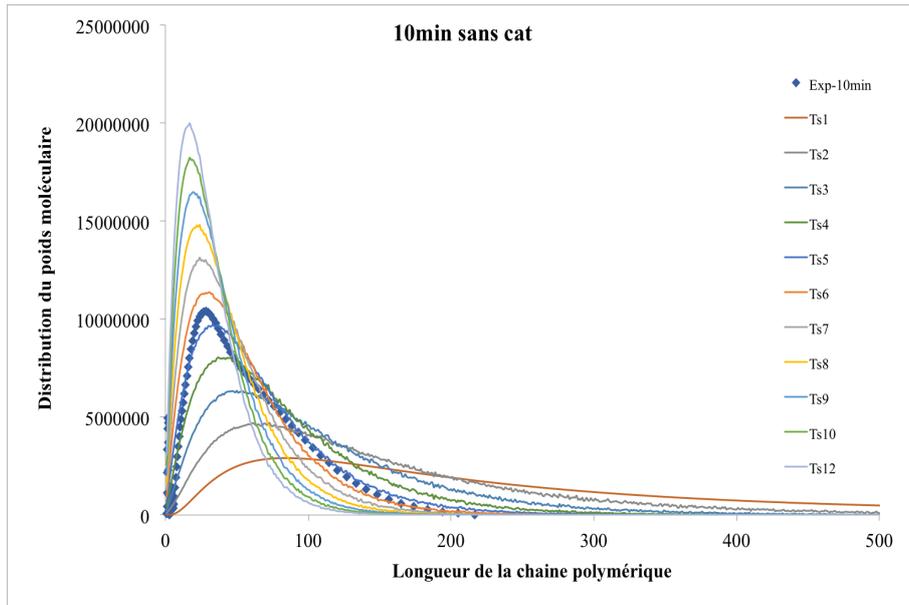
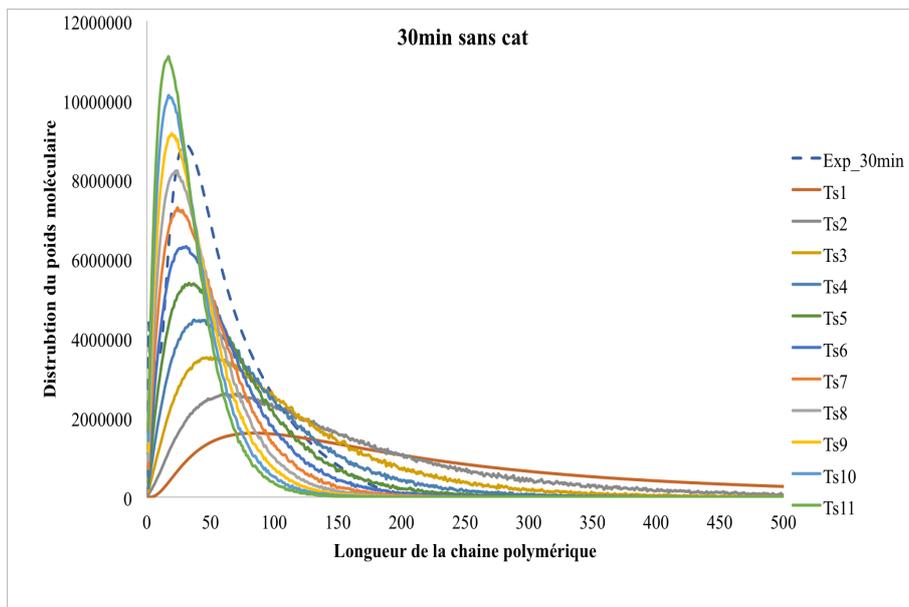


FIGURE 5.19 – Distribution du poids moléculaire en fonction de la chaîne polymérique pour les expériences à $t=0$ min sans cat et avec cat.

La figure 5.20 présente les courbes expérimentales et les courbes obtenues par simulation à 10 min et 30 min sans et avec catalyseur.

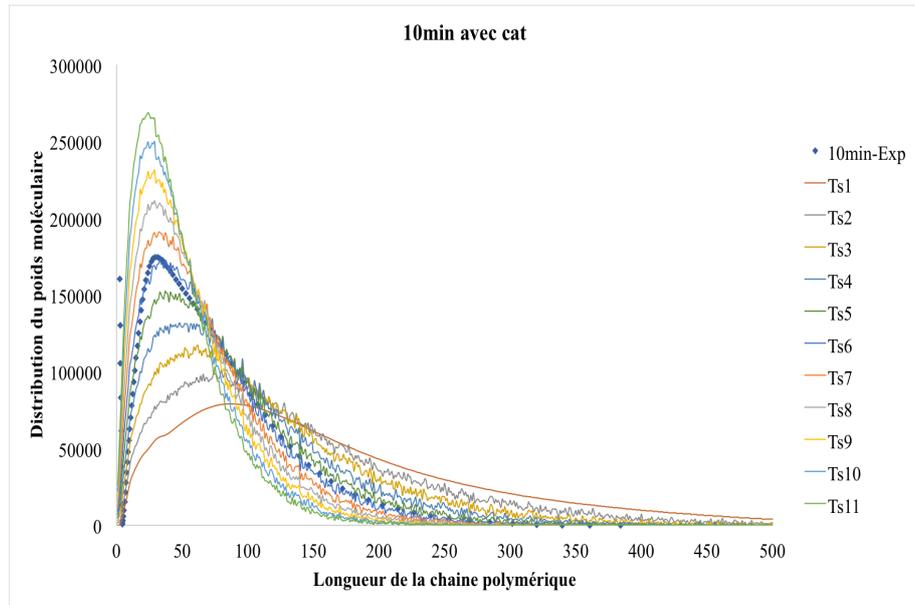


(a) 10min sans cat

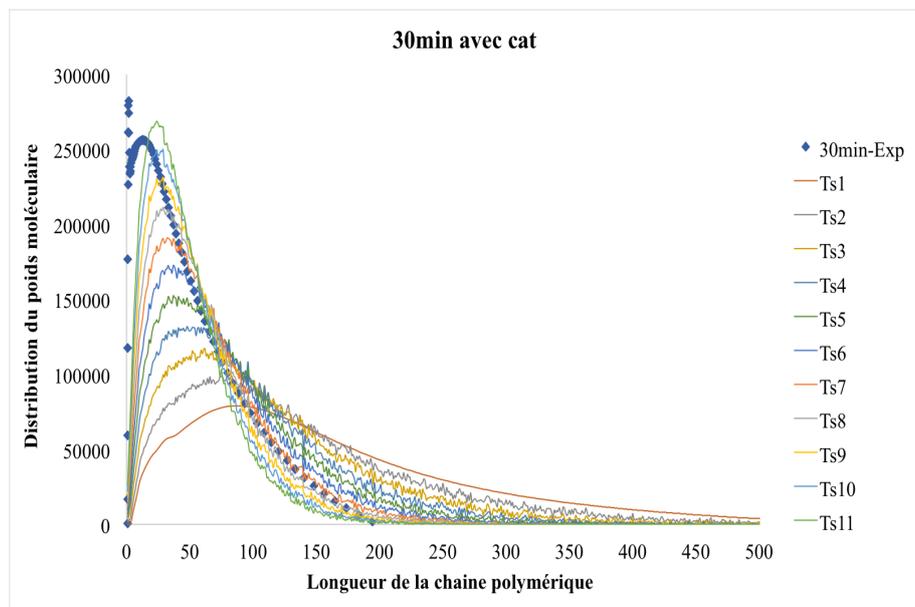


(b) 30min sans cat

FIGURE 5.20 – Expérience VS simulation sans catalyseur.



(a) 10min avec cat



(b) 30min avec cat

FIGURE 5.21 – Expérience VS simulation avec catalyseur.

Les courbes expérimentales au temps de réaction 10 min avec et sans catalyseur sont similaires aux courbes obtenues par simulation respectivement pour les temps de simulation ts6 et ts5. Les courbes expérimentales correspondant au temps de réaction de 30 min avec et sans catalyseur sont similaires aux courbes obtenues par simulation respectivement pour les cycles ts10 et ts6. Les temps de réaction simulés obtenus avec la constante de vitesse de réaction sont répertoriés dans le tableau 5.3, et les constantes de vitesse ont été recalculées.

TABLE 5.3 – Constantes de vitesse des échantillons avec et sans catalyseur.

Échantillons	t_e (s)	t_s (s)	k_s (s^{-1})	M (g/mol)
sans cat	0	0,00	-	10593
sans cat	600	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$3,57 \cdot 10^{-5}$	3206
sans cat	1800	$4,32 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-5}$	3381
avec cat	0	0,00	-	9661
avec cat	600	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	3300
avec cat	1800	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	1500

- t_s : temps de réaction dans la simulation (s)
- t_e : temps de réaction expérimental (s)
- k_s : constante de vitesse normée (s^{-1})
- M : masse molaire du pic principal (g/mol)

La constante de vitesse estimée après 30 min de temps de réaction est inférieure à celle obtenue après 10 min, sans catalyseur (différence = $1,17 \cdot 10^{-5} s^{-1}$). Ceci indique que lorsque le temps de réaction augmente d'autres réactions doivent peut-être entrer en concurrence avec la dissociation ou un nombre plus important de molécules solubles est produit. De plus, la simulation ne considère que la dissociation entre monomères et d'autres réactions dégradant l'unité monomérique ne doivent pas être exclues. Si les vitesses de ces processus sont plus faibles que le processus considéré, cela va impacter la valeur estimée de la constante de vitesse de réaction. En présence de catalyseur, les valeurs de constantes de vitesse sont proches à 10 et 30 min (différence = $0,96 \cdot 10^{-5} s^{-1}$), et cette valeur n'est pas impactée par le temps de réaction. On note que les constantes de vitesse obtenues par la simulation en présence de catalyseur sont inférieures à celles obtenues sans catalyseur, mais restent du même ordre de grandeur. En parallèle, Les résultats expérimentaux ont montré selon la figure 5.16 que sans catalyseur, le changement de poids moléculaire a été évalué à $M = -7387$ g et à $+175$ g/mol respectivement de 0 à 10 min et de 10 à 30 min. Avec catalyseur, le changement de poids moléculaire a été évalué à $M = -6361$ g / mol de 0 à 10 min et à $M = -1800$ g/mol de 10 à 30 min. Cela signifie qu'en présence de catalyseur, les molécules présentent un poids moléculaires plus petit en 30 min qu'en 10 min. Les résultats expérimentaux sont donc cohérents avec les résultats obtenus par simulation

Structure chimique des masses insolubles

La figure 5.22 montre les spectres obtenus en analysant les molécules insolubles récupérées après les expériences avec et sans catalyseur.

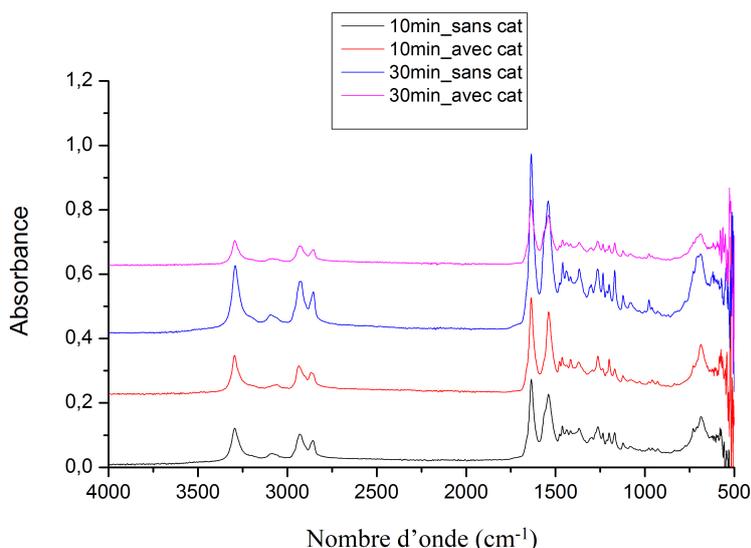


FIGURE 5.22 – spectres infra-rouge des molécules insolubles récupérées à 280°C, 25 MPa en utilisant 0 et 3 % de catalyseur pour les temps de réaction 10 et 30 min.

Tous les spectres montrent les mêmes bandes d'absorption. En ce qui concerne, les spectres correspondant aux molécules insolubles récupérées à 10, 30min avec et sans catalyseur, on note deux zones : la zone d'élongation qui s'étale de 1500 à 4000 cm^{-1} et la zone de déformation de 500 à 1500 cm^{-1} . Dans la zone d'élongation, les bandes apparaissent à 3281, 2912, 2848, 1629 et 1533 cm^{-1} . Selon la littérature ([Liu et al., 2012], [Demir-Cakan et al., 2009]), la bande à 3281 cm^{-1} peut représenter des groupements COOH relatif aux acides carboxyliques ou à des liaisons covalentes N-H amine. Etant donné que la réaction de dépolymérisation du polyamide 6 en caprolactame passe par la formation d'intermédiaire réactionnel de nature acide notamment l'acide amino-caproïque, il est possible que cette bande soit bien attribuée au groupement COOH. Néanmoins, elle peut représenter un groupement amine puisque la liaison amine existe dans l'unité répétitive de la molécule du PA6. La bande à 2912 cm^{-1} quant à elle peut représenter des groupements C-H (CH_3 ou CH_2) de molécules saturées ou insaturées. La bande à 1629 cm^{-1} représente des alcènes. On note que cette bande dans les différents échantillons récupérés sans catalyseur et avec catalyseur est la bande la plus intense parmi toutes les autres bandes. Cette bande peut correspondre à des alcènes de cycle aromatique. Comme reporté dans la littérature, ces cycles aromatiques peuvent initier le phénomène de repolymérisation [Boucard, 2014]. Ces résultats viennent soutenir les analyses de CES pour amener une réponse complémentaire par rapport au phénomène de repolymérisation. Dans la zone de déformation, il est difficile d'attribuer les bandes à des liaisons précisément. En revanche, la bande à 680 cm^{-1} peut représenter un groupement C-H avec un C trigonal (sp^2) et H aromatique. La bande à 976 cm^{-1} quant à elle peut correspondre à des vibrations de la liaison amide CO-NH.

5.3.3 Caractérisation de la résine sous forme de produits dissous dans la phase aqueuse

La résine décomposée sous forme de produits organiques dissous dans la phase liquide a été analysée par GC-MS afin d'identifier et de quantifier les molécules en présence et en absence du catalyseur. Les analyses de GC-MS réalisées sur les phases aqueuses récupérées

montrent que le caprolactame (monomère du PA6) et le 1-8-Diazacyclotetradecane-2,9,-dione (dimère du PA6) ont été détectés. Le taux de conversion de la résine en caprolactame dans les expériences en utilisant 0 et 3 % de catalyseur a été déterminé. La figure 5.23 montre l'évolution du taux de conversion de résine éliminée en caprolactame en fonction du temps de réaction allant de 5 à 60 min à 280°C et 25 MPa avec 0 et 3 % de catalyseur.

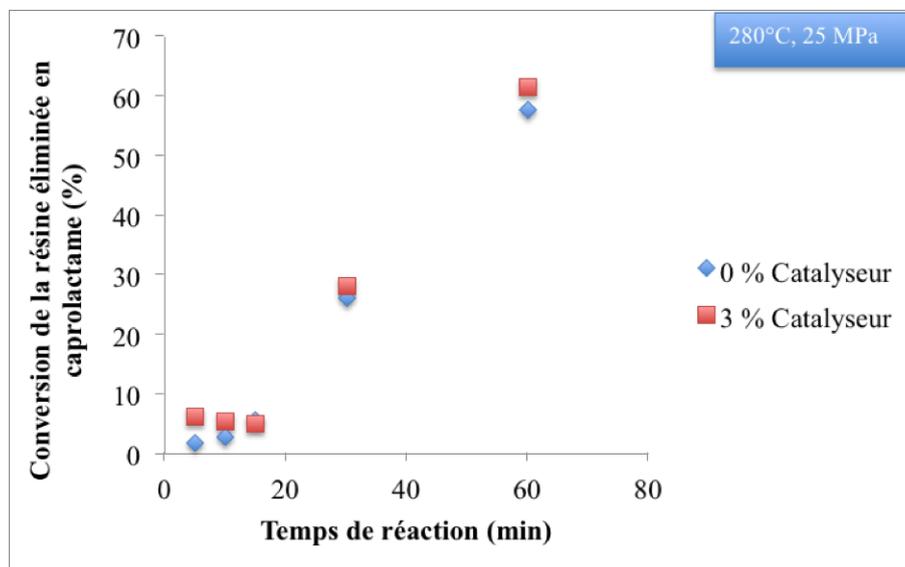


FIGURE 5.23 – Taux de conversion de résine éliminée en caprolactame des expériences utilisant 0 et 3 % de catalyseur.

Sans catalyseur, le taux de conversion représente 2,96 à 26,25 % à 10 et 30min. Au-delà de 30min, le taux de caprolactame représente plus de la moitié du taux de résine éliminée (57,82 %). La résine éliminée est donc majoritairement transformée en caprolactame, mais aussi en d'autres composés intermédiaires, comme le dimère (qui a été détecté). Avec 3 % de catalyseur, l'allure générale de la courbe à la figure 5.23 est similaire à celle obtenue sans catalyseur. Cependant, le taux de conversion de la résine éliminée en caprolactame est légèrement supérieur quel que soit le temps de réaction. Le catalyseur favorise donc la production du caprolactame.

5.4 Discussion générale sur la valorisation de la résine

Dans ces trois sections, l'objectif était d'une part, centré sur l'étude cinétique de décomposition de la résine polyamide 6 en eau sous et supercritique qui nous a mené à la compréhension des mécanismes réactionnels pouvant avoir lieu et d'autre part, sur la limitation des réactions de repolymérisation. L'étude cinétique a permis de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction de décomposition de la résine en présence d'eau, selon un pseudo-ordre 1. Les valeurs des énergies d'activation ont été calculées en prenant en considérant le domaine sous-critique (280, 310 et 350°C) et le domaine supercritique (400, 425 et 450°C) et valent 77,79 kJ/mol et 78,51 kJ/mol respectivement. Les réactions de décomposition de la résine semblent être similaires dans ces deux régions. Ce résultat est relativement prévu étant donné que le choix des conditions de température a été fait de façon à rester au voisinage du point critique. Au-delà de 500°C, la présence d'une phase gazeuse ne permet plus de traduire les résultats expérimentaux en utilisant l'énergie d'activation calculée précédemment. Les composés chimiques présents dans les phases

liquides et les phases gazeuses récupérées à différentes températures ont été analysés par GC-MS et micro-GC respectivement. L'analyse par GC-MS des phases liquides révèle la présence des mêmes composés en eau sous- et supercritique. Le caprolactame (monomère du PA6) est présent majoritairement dans les temps courts (5-10min). Au-delà de 10min, d'autres produits plus ou moins lourds ont été aussi détectés. Ceci est en accord avec les valeurs du taux de décomposition de la résine qui diminuent dans les temps relativement longs (figures 3.18 et 3.19 du chapitre 3). Ainsi, la mesure du taux de résine éliminée, du taux de carbone dans la phase liquide et des composés organiques présents dans la phase liquide confirment l'existence d'un phénomène de repolymérisation. Un schéma qui décrit l'évolution de la réaction de décomposition a été proposé.

La présence de monomère et d'autres molécules dérivées de la résine permet de confirmer la nature de la réaction de décomposition (dépolymérisation). La réaction de dépolymérisation en eau diffère de celle en éthanol et en acétone. En effet, en présence d'eau, le polyamide 6 se transforme en acide aminocaproïque puis en caprolactame. L'apparition de la phase gazeuse à 500°C indique que les mécanismes réactionnels dans cette région sont différents. L'analyse des phases gazeuses récupérées a montré l'existence de (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6) dans des quantités significatives. Ceci implique qu'en s'éloignant du point critique vers la région supercritique, d'autres réactions sont mises en jeu. Ces réactions sont plutôt des réactions de dégradation du polymère vers des produits gazeux que des réactions de dépolymérisation des dérivés de la résine dans la phase liquide. Les produits les plus abondants sont H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . CH_4 est le produit majoritaire avec $2.59E-04$ moles à 600°C, 25 MPa, et représente 4 % en masse de la conversion du composite. Cette phase gazeuse permet une valorisation énergétique de la résine simultanément avec le recyclage des fibres de carbone, en utilisant une température modérée.

Afin d'améliorer le procédé de solvolysse en réacteur batch (qualité des fibres récupérées et valorisation des produits dérivés de la décomposition de la résine), un catalyseur a été utilisé afin de limiter les réactions de repolymérisation. L'aboutissement de la 3^{ème} section a permis de mieux connaître l'effet du nano-catalyseur oxyde de cérium (CeO_2) vis à vis de la conversion de la résine. L'oxyde de cérium a été plus efficace dans les temps courts [5-30min] pour améliorer le taux de décomposition de résine et sa conversion en produits insolubles et solubles. Selon des études antérieures réalisées au laboratoire du Prof. Adschiri, le catalyseur permet de rendre les ions H^+ et O^{2-} de l'eau plus actifs dans les conditions sous-critique et supercritique de l'eau. Dans l'étude, l'action du catalyseur attendue était principalement une activation des ions H^+ de l'eau afin d'accélérer la réaction d'hydrolyse de la fonction amide dans l'unité répétitive du Polyamide 6 ($NH-((CH_2)_5-CO)_n$). Ainsi, il est possible de former des molécules de faibles poids moléculaires par scission du polymère d'origine. Les analyses de CES sur les molécules insolubles vont dans ce sens. De plus, il est confirmé que l'utilisation du catalyseur a permis de limiter les réactions de repolymérisation qui se produisent dans les temps intermédiaires (30min). Les analyses infra-rouge montrent que les molécules insolubles récupérées des expériences catalytiques et non catalytiques comportent les mêmes liaisons chimiques. En ce qui concerne les molécules solubles, la GC-MS a permis de détecter le monomère et le dimère du PA6. Entre 5 et 60min, le taux de monomère produit en présence du catalyseur s'est avéré légèrement plus important qu'en son absence. Cependant, le taux du monomère est moins important que le taux de résine éliminée. Ceci prouve qu'il existe d'autres molécules organiques comme le dimère mais en quantité faible.

Conclusion du cinquième chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la valorisation de la phase liquide récupérée suite à l'application du procédé de solvolysse sur le composite. Dans le 3^{ème} chapitre, la réaction de décomposition de la résine a été définie comme une réaction de dépolymérisation en produits organiques dans la phase liquide dans la gamme de température entre 280 et 450°C. A partir de 500°C, une phase gazeuse constituée de H_2 , CO_2 , CO et quelques hydrocarbures en faibles quantités est formée. Ceci montre que jusqu'à 450°C la résine peut être valorisée en molécules organiques solubles tandis qu'au-delà de 500°C un gaz énergétique est produit. La cinétique de la réaction de dépolymérisation dans les régions sous-critique et supercritique de l'eau (proche du point critique) a été étudiée. L'évaluation des énergies d'activation (77,79 kJ/mol en eau sous-critique et 78,51 kJ/mol en eau supercritique) confirme que le mécanisme réactionnel de dépolymérisation est le même autour du point critique de l'eau. Ceci nous mènera à définir un chemin réactionnel dans cette région étudiée. L'identification des éléments chimiques présents dans les phases liquides récupérées montre la présence du monomère caprolactame majoritairement et d'autres produits organiques. Plus de 70 % en masse de caprolactame a été récupéré ce qui montre le potentiel de récupération du monomère comme option de valorisation de la résine.

Par ailleurs, on a vu dans le 3^{ème} chapitre que pour les temps longs (>15 et 30min), il existe des éventuelles réactions de repolymérisation. Au cours de ce chapitre, le CeO_2 a été utilisé en tant que catalyseur afin de limiter ces réactions indésirables. Le catalyseur permet de limiter le poids moléculaire des molécules insolubles et donc de limiter le phénomène de repolymérisation. De plus, dans les temps courts, le taux de conversion de la résine en son monomère paraît plus important en présence de catalyseur. Les propriétés de surface et les propriétés mécaniques des fibres récupérées en présence de catalyseur ont été étudiées. L'état de surface des fibres récupérées paraît plus propre à 120min selon les images MEBE (voir annexe J). La mesure de la résistance à la traction des fibres montre que les valeurs en présence de catalyseur sont plus de 89 % à 120min de la valeur des fibres vierges (voir annexe K). Compte tenu des écarts type, les fibres ne sont pas dégradées mécaniquement.

Conclusion générale & perspectives

Les matériaux composites présentent de nombreux avantages par rapport à d'autres matériaux comme l'acier. Parmi ces avantages, on cite la légèreté, la résistance à la corrosion, la durée de vie élevée grâce à leurs propriétés mécaniques élevées. De ce fait, ils ont permis d'alléger plusieurs structures et de développer des éléments capables de remplir plusieurs fonctions. Par conséquent, ils sont employés dans plusieurs secteurs notamment l'automobile, l'aéronautique, le textile... Cette demande de matériaux composites mène automatiquement à l'augmentation du taux de production ce qui engendre plus de déchets. Ces déchets peuvent être de deux types soient des déchets en fin de vie soit des déchets de rebuts de fabrication. Les fabricants de composites tels que Toray, Toho Tenax se trouvent donc obligés de réduire cette quantité destinée actuellement à la mise en décharge et à l'incinération de par les restrictions imposées par les directives européennes vis à vis de ces deux destinations de déchets. Pour ces raisons, le recyclage des composites est impératif de nos jours. L'objectif de la thèse a été le traitement de composites à base de fibres de carbone par solvolysse dans les conditions sous et supercritique de l'eau afin de récupérer des fibres de carbone propres et de valoriser la phase liquide récupérée. Pour se faire, la résine doit tout d'abord être éliminée totalement. Ensuite, les fibres récupérées doivent avoir des propriétés de surface et des propriétés mécaniques comparables à celles des fibres vierges. Le travail de la thèse a été initié par un état de l'art sur le recyclage des composites à fibres de carbone. Ceci a permis d'identifier les verrous scientifiques et techniques qui restent à explorer. Pour cela, une première partie a été consacrée à la caractérisation du procédé batch et une étude de l'impact des paramètres opératoires tels que la température et le temps de réaction sur la décomposition de la résine. La quantité d'eau doit être suffisante pour décomposer la résine et l'eau pénètre aisément un lit de composite. Il s'est avéré que la température a un impact significatif sur la décomposition de la résine PA6. Pour des températures allant jusqu'à 500°C, la résine se dépolymérise majoritairement dans l'eau. A partir de 500°C, une phase gazeuse est générée. L'analyse de la phase gazeuse par micro-GC a abouti à l'identification des produits H_2 , CO, CO_2 et hydrocarbures. Le taux de conversion de résine en produits gazeux était très faible dans nos conditions mais pourrait générer un gaz énergétique valorisable à plus haute température. Dans la gamme utilisée, la température n'a pas affecté les fibres, comme par exemple des cassures ou des brisures au niveau des monofilaments. Par ailleurs, le paramètre temps de réaction paraît aussi un facteur important. Il s'est avéré que les conditions 350°C, 30min en eau sous-critique et 400°C, 15min en eau supercritique sont suffisantes pour décomposer toutes la résine et récupérer des fibres propres. Cette première partie a permis de conclure que les conditions sous-critiques (T, P) sont suffisantes pour éliminer ce type de résine (PA6) et récupérer des fibres propres. Il n'est pas nécessaire d'atteindre la région supercritique de l'eau. Ces premiers résultats obtenus ont permis de bien comprendre les phénomènes de

décomposition de la résine et d'identifier les bonnes conditions pour lesquelles le taux de décomposition de résine est maximal.

Dans une deuxième partie, les propriétés de surface, les propriétés de structure ainsi que les propriétés mécaniques des fibres récupérées ont été analysées. Les images MEBE montrent que les fibres récupérées dans les conditions dites "optimales" semblent être dans un état proche des fibres vierges. La qualité mécanique est quasiment identique à celle des fibres vierges en tenant compte de l'erreur de mesure. Les analyses DRX ont montré que les distances inter-réticulaires entre les feuillets de graphène ont augmenté par rapport à celles des fibres vierges. Les analyses RAMAN viennent soutenir les analyses DRX surtout dans le temps supérieur au temps "optimal" et suggèrent une modification dans la structure carbonée en surface des fibres de carbone. Les propriétés mécaniques ont été traitées par la loi normale, la loi de student et la loi de Weibull. Les trois méthodes arrivent aux mêmes interprétations. Du point de vue de l'écart type et de la valeur de résistance en traction, les fibres récupérées présentent des valeurs légèrement inférieures à celles des fibres vierges mais peuvent être considérées comme proches de celles des fibres vierges.

La troisième partie a été consacrée à une étude cinétique qui a montré que l'énergie d'activation dans la région de l'eau sous-critique et supercritique proche du point critique est quasiment la même. Le mécanisme réactionnel semble donc être le même. Par conséquent, la solvolysse paraît un procédé efficace pour des températures douces comparativement à la vapo-thermolysse et à la pyrolyse. En effet, en vapo-thermolysse, les conditions intéressantes sélectionnées pour éliminer la résine de PA6 étaient 500°C, 2h [Nunes, 2015]. Cette troisième partie porte aussi sur la limitation des réactions de repolymérisation, identifiées aux temps supérieurs aux temps de réaction optimaux. Pour cela, un catalyseur a été utilisé. Grâce à son activité catalytique élevée, le CeO_2 cubique a été choisi pour cette étude. Le catalyseur était efficace dans les temps courts [5-30min] pour améliorer le taux de décomposition de résine et sa conversion en produits insolubles et produits solubles dans l'eau. Il a été aussi efficace du point de vue de la limitation du phénomène de repolymérisation. En effet, les produits insolubles récupérés en utilisant le catalyseur présentent des poids moléculaires inférieurs à ceux récupérés en absence du catalyseur. Ce qui peut limiter les réactions de repolymérisation susceptibles d'avoir lieu.

Ces premiers essais en solvolysse ont mis en évidence l'efficacité du procédé à l'échelle laboratoire et donc la faisabilité de traiter les composites à l'échelle pilote.

A partir des conclusions principales de ce travail, les perspectives qui peuvent être proposées sont les suivantes :

- Le passage d'un réacteur discontinu à un réacteur semi-continu est intéressant afin de voir si le phénomène de repolymérisation a été inhibé en régénérant la quantité d'eau en continu. Cette étude permettrait d'examiner l'impact de la quantité d'eau nécessaire au traitement et son devenir à plus large échelle (échelle pilote ensuite échelle industrielle) ;
- La récupération des fibres dépend du taux de résine éliminée et ce dernier dépend de la structure chimique de la résine. Plus elle est résistante plus elle nécessite des températures, et pression élevée. A l'échelle industrielle, il est plus rentable d'élargir l'étude de la gamme des composites pour plusieurs types de familles de résine et identifier éventuellement une gamme opératoire compatible à plusieurs résines différentes, renforcées par la même fibre de carbone ;
- La formulation des fibres de carbone récupérées dans de nouveaux composites à base de résines thermoplastiques pour envisager dans l'avenir la réutilisation concrète de ces fibres dans des applications plus poussées comme l'aéronautique ;

-
- L'élargissement de la gamme de déchets de composites traités (des produits de rebuts de fabrication de composites en produits en fin de vie provenant de différents secteurs) ;
 - L'étude du transfert de matière et de chaleur entre différents types de résines thermoplastiques et l'eau et entre différents types de résines thermodurcissables et l'eau ;
 - Une étude d'analyse de cycle de vie du procédé de solvololyse pour valider le modèle technico-économique et environnemental du procédé pourrait être intéressante.



Publications

Articles de journal

1. C. Chaabani, E. Weiss-Hortala, Y. Soudais, “Impact of solvolysis process on both depolymerization kinetics of nylon 6 and recycling carbon fibers from waste composite”, *Waste and Biomass valorization* , 2017.

Communication orale avec comité de lecture et et proceedings

1. C. Chaabani, E. Weiss-Hortala, Y. Soudais and R. Barna, “Resin removal from carbon based composites by wet thermochemical process”, Proceeding of 6th *international Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization* , Rio de Janeiro, Brazil, Aug. 25-28, 2014.
2. C. Chaabani, E. Weiss-Hortala , Y. Soudais and R. Barna, “Impact of subcritical and supercritical water on both depolymerization kinetics of nylon 6 and recycling carbon fibers from waste composite”, Proceeding of 6th *international Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization* , Albi, France, May. 23-26, 2016.

Communication orale avec comité de lecture

1. C. Chaabani, E. Weiss-Hortala, J.H. Ferrasse, O. Boutin and Y. Soudais, “Impact of mass transfer during hydrothermal conversion of waste composite”, Proceeding of 6th *international Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization* , Albi, France, May. 23-26, 2016.
2. C. Chaabani, E. Weiss-Hortala, Y. Soudais, “Impact du changement de la structure carbonée sur la résistance à la traction des fibres recyclées par solvolysé en eau sous- et supercritique”, Proceeding of 2^{ème} *Journée Nationale des Fluides Supercritiques* , Bordeaux, France, Juin. 9-10, 2016.
3. C. Chaabani, G. Seong, S. Takami, E. Weiss-Hortala, Y. Soudais and T. Adschiri, “Efficiency of CeO₂ Nanocatalyst on Hydrothermal Conversion Applied to Composite Waste in Sub and Supercritical Water”, Proceeding of 16th *European Meeting of Supercritical Fluids* , Lisbon, Portugal, April. 25-28, 2017.
4. C. Chaabani, E. Weiss-Hortala, J. H. Ferrasse, O. Boutin and Y. Soudais, “Recovery of carbon fibers from composite waste by solvolysis in subcritical water using a view cell reactor”, Proceeding of 16^{ème} *congrès de la Société Française de Génie de Procédés* , Nancy, France, Juillet. 11-13, 2017.



Bibliographie

- S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes : From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(1) :103–129, 2010. ISSN 03601285. doi : 10.1016/j.pecs.2009.09.001. 27
- Idil Arslan-Alaton and John L Ferry. $H_4SiW_{12}O_{40}$ –catalyzed oxidation of nitrobenzene in supercritical water : kinetic and mechanistic aspects. *Applied Catalysis B : Environmental*, 38(4) : 283–293, oct 2002. ISSN 09263373. doi : 10.1016/S0926-3373(02)00059-0. 49
- Melanie Auffan. *Nanoparticules d 'oxydes métalliques : relations entre la réactivité de surface et des réponses biologiques*. PhD thesis, Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2008. xiv, 146, 147
- Yongping Bai, Zhi Wang, and Liqun Feng. Chemical recycling of carbon fibers reinforced epoxy resin composites in oxygen in supercritical water. *Materials and Design*, 31(2) :999–1002, feb 2010. ISSN 02613069. doi : 10.1016/j.matdes.2009.07.057. 39, 40
- R M Baldwin and J a Hanley. Pyrolysis and Hydropyrolysis of Kentucky Oil Shale in supercritical Toluene under rapid heating conditions. pages 309–315, 1998. 35
- J Barbier. *Relation structure/réactivité en conversion hydrothermale des macromolécules de lignocellulose*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2010. 39, 40
- Pierre Bardonnnet. Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés Résines époxydes (EP) Composants et propriétés. *Techniques de l'Ingénieur*, 1992. 17
- Charles P. Beetz. The analysis of carbon fibre strength distributions exhibiting multiple modes of failure. *Fibre Science and Technology*, 16(1) :45–59, 1982. ISSN 00150568. doi : 10.1016/0015-0568(82)90015-X. 129
- Anne Bergeret and Patricia Krawczak. Liaison renfort / matrice- Définition et caractérisation. *Techniques de l'ingénieur*, pages 1–25, 2012. ISSN 1762-8776. doi : am5305. xi, 24
- Anne Berthereau and Eric Dallies. Fibres de verre de renforcement. *Techniques de l'ingénieur*, pages 1–19, 2008. 9
- Jean-claude Berthier. Polyuréthanes PUR. *Techniques de l'Ingénieur*, 33(0), 2009. 17
- Alexander Bismarck, Adam F. Lee, A. Sezai Saraç, Eckhard Schulz, and Karen Wilson. Electrocoating of carbon fibres : A route for interface control in carbon fibre reinforced poly methylmethacrylate. *Composites Science and Technology*, 65(10) :1564–1573, 2005. ISSN 02663538. doi : 10.1016/j.compscitech.2005.01.006. 21
- A.K. Bledzki and J. Gassan. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24 :221–274, 1999. 23
- Mauro Boero, Kiyoyuki Terakura, Tamio Ikeshoji, Chee Chin Liew, and Michele Parrinello. Water at supercritical conditions : A first principles study. *Journal of Chemical Physics*, 115(5) : 2219–2227, 2001. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1379767. 37

- Hélène Boucard. *Contributions to the understanding of hydrothermal processes : application to black liquor*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, 2014. 94, 120, 146, 157
- Hélène Boucard, Masaru Watanabe, Seiichi Takami, Elsa Weiss-Hortala, Radu Barna, and Tada-fumi Adschiri. Beneficial use of CeO₂ nanocatalyst for black liquor conversion under sub and supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 105 :66–76, 2015. ISSN 08968446. doi : 10.1016/j.supflu.2015.02.008. 44
- Maxime Boulanghien. *Formulation de composites thermoplastiques à partir de fibres de carbone recyclées par vapo-thermolyse*. PhD thesis, 2014. xv, 34
- Sofiène Bouzouita. *Optimisation des interfaces fibre-matrice de composite à renfort naturel*. PhD thesis, l'École Centrale de Lyon, 2011. 23
- Michel Brisson. Principaux procédés de transformation. Technical report, Soficar, 2006. 8, 9
- Yu G. Bushuev and S. V. Davletbaeva. New intermolecular interaction potential for simulation of water and aqueous solutions in a wide range of state parameters. *Russian Chemical Bulletin*, 53 (4) :742–750, 2004. ISSN 10665285. doi : 10.1023/B:RUCB.0000037836.00430.c1. 37
- C Chaabani, Y Soudais, and R Barna. Resin removal from carbon-based composites by wet thermochemical process. In *5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation - August 25-28, 2014 - Rio de Janeiro, Brazil*, volume 6, 2014. 38
- Jinyang Chen, Zhi Li, Lujiang Jin, Pei Ni, Guiyang Liu, Haibo He, Jianqiu Zhang, Junping Dong, and Ruyi Ruan. Catalytic hydrothermal depolymerization of nylon 6. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 12(4) :321–325, 2010. ISSN 14384957. doi : 10.1007/s10163-010-0304-y. xi, 41, 42, 44, 47, 49, 50, 93, 99, 138, 140
- Xu Chen, Mark Farber, Yuming Gao, Indrek Kulaots, Eric M. Suuberg, and Robert H. Hurt. Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces. *Carbon*, 41(8) :1489–1500, 2003. ISSN 00086223. doi : 10.1016/S0008-6223(03)00053-8. 23
- Deborah D. L. Chung. *Carbon Fiber Composites*. 1990. 21, 22
- Amanda Conroy, Sue Halliwell, and Tim Reynolds. Composite recycling in the construction industry. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(8) :1216–1222, 2006. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2005.05.031. 26
- A M Cunliffe, N Jones, and P T Williams. Pyrolysis of composite plastic waste. *Environmental technology*, 24(5) :653–663, 2003. ISSN 0959-3330. doi : 10.1080/09593330309385599. 2
- Ziyue Dai, Bunpei Hatano, and Hideyuki Tagaya. Decomposition of a polyol in supercritical water. *Polymer Degradation and Stability*, 80(2) :353–356, 2003. ISSN 01413910. doi : 10.1016/S0141-3910(03)00020-X. 39, 42
- Carla Dalmolin, Sheila C. Canobre, Sonia R. Biaggio, Romeu C. Rocha-Filho, and Nerilso Bocchi. Electropolymerization of polyaniline on high surface area carbon substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 578(1) :9–15, 2005. ISSN 00220728. doi : 10.1016/j.jelechem.2004.12.011. 21
- Weirong Dang, Masatoshi Kubouchi, Hideki Sembokuya, and Ken Tsuda. Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid. *Polymer*, 46(6) :1905–1912, 2005. ISSN 00323861. doi : 10.1016/j.polymer.2004.12.035. 31
- Mehdi Dejhosseini, Tsutomu Aida, Masaru Watanabe, Seiichi Takami, Daisuke Hojo, Nobuaki Aoki, Toshihiko Arita, Atsushi Kishita, and Tadafumi Adschiri. Catalytic cracking reaction of heavy oil in the presence of cerium oxide nanoparticles in supercritical water. *Energy and Fuels*, 27(8) :4624–4631, 2013. ISSN 08870624. doi : 10.1021/ef400855k. xiv, 146, 195

- R. Demir-Cakan, N. Baccile, M. Antonietti, and M.-M. Titirici. Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid. *Chemistry of Materials*, 21(3) :484–409, 2009. 157
- Shiqiang Deng, Lin Ye, Yiu-Wing Mai, and Hong-Yuan Liu. Evaluation of fibre tensile strength and fibre/matrix adhesion using single fibre fragmentation tests. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 29(4) :423–434, 1998. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/S1359-835X(97)00094-8. 124
- S. Diaham, M. L. Locatelli, T. Lebey, and S. Dinculescu. Dielectric and thermal properties of polyamide-imide (PAI) films. *Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP*, pages 482–485, 2009. ISSN 00849162. doi : 10.1109/CEIDP.2009.5377778. 19
- Achilias Dimitris S. *Material Recycling - Trends and Perspectives*. 2009. doi : 10.5772/2003. 27
- Guy Dupupet. Fibres de carbone. *Techniques de l'ingénieur*, page 19, 2008. xv, 14, 21, 91, 105
- Ib Dybkjaer. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes. *Fuel Processing Technology*, 42(2-3) :85–107, 1995. ISSN 03783820. doi : 10.1016/0378-3820(94)00099-F. 144
- M. El Asloun, J. B. Donnet, G. Guilpain, M. Nardin, and J. Schultz. On the estimation of the tensile strength of carbon fibres at short lengths. *Journal of Materials Science*, 24(10) :3504–3510, 1989. ISSN 00222461. doi : 10.1007/BF02385732. 130
- Hanane Elghazzoui. *Contribution à l'étude de la dégradation des composites carbone/époxy par solvolysé dans l'eau subcritique et supercritique en vue de leur recyclage*. PhD thesis, Université de Nantes, 2012. 146
- Douglas C. Elliott, Todd R. Hart, and Gary G. Neuenschwander. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 8. Improved catalysts for hydrothermal gasification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(11) :3776–3781, 2006. ISSN 08885885. doi : 10.1021/ie060031o. xi, 36
- Zhen Fang, Takafumi Sato, Richard L. Smith, Hiroshi Inomata, Kunio Arai, and Janusz A. Kozinski. Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. *Bioresource Technology*, 99(9) :3424–3430, 2008. ISSN 09608524. doi : 10.1016/j.biortech.2007.08.008. 94
- Juan C Farias-aguilar, Margarita J Ramirez-moreno, Lucia Téllez-jurado, and Heberto Balmoriramirez. Low pressure and low temperature synthesis of polyamide-6 (PA6) using NaO as catalyst. *Materials Letters*, 136(September) :388–392, 2014. ISSN 0167-577X. doi : 10.1016/j.matlet.2014.08.071. 48
- Nan Feng, Xiaodong Wang, and Dezhen Wu. Surface modification of recycled carbon fiber and its reinforcement effect on nylon 6 composites : Mechanical properties, morphology and crystallization behaviors. *Current Applied Physics*, 13(9) :2038–2050, 2013. ISSN 15671739. doi : 10.1016/j.cap.2013.09.009. xi, 33, 34
- Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2) :47–57, 2007. ISSN 00381098. doi : 10.1016/j.ssc.2007.03.052. 119, 120
- Jerome Frayret, Jean-michel Mermet, and Hugues Paucot. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence ? spectrométrie optique. *Technique de l'ingénieur*, (0), 2012. xii, 70
- C Fromonteil, F Cansell, and Experimental Method. Hydrolysis and Oxidation of an Epoxy Resin in Sub- and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 :922–925, 2000. ISSN 0888-5885. doi : 10.1021/ie990093x. 39, 42

- D Garcia, I Vegas, and I Cacho. Mechanical recycling of GFRP waste as short-fiber reinforcements in microconcrete, 2014. 26
- Lionel Gendre. Matériaux composites et structures composites. Technical report, Université Paris-Saclay, 2011. xi, 8, 22
- Isabelle Giraud. *Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone*. PhD thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011. xi, 22
- Vanessa Goodship. *Management recycling and reuse of waste composites*. 2012. xv, 28, 42
- Motonobu Goto. Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, 47(3) :500–507, 2009. ISSN 08968446. doi : 10.1016/j.supflu.2008.10.011. 32, 42
- Chamseddine Guizani. *Effect of CO2 on the biomass pyro-gasification in High Heating Rate and Low Heating Rate Conditions*. PhD thesis, École des National Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, 2014. 120
- Maxime Hervy. *Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasses pour la purification du syngas : lien entre propriétés physico-chimiques et efficacité du traitement*. PhD thesis, 2016. xiii, 112, 115
- Kazuhiisa Hirano and Asami Masakatsu. Phenolic resins-100 years of progress and their future. *Reactive and Functional Polymers*, 73(2) :256–269, 2013. 17
- Jefferson Hopewell, Robert Dvorak, and Edward Kosior. Plastics recycling : Challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences*, 364(1526) : 2115–2126, 2009. ISSN 09628436. doi : 10.1098/rstb.2008.0311. 27
- Tomoko Iwaya, Mitsuru Sasaki, and Motonobu Goto. Kinetic analysis for hydrothermal depolymerization of nylon 6. *Polymer Degradation and Stability*, 91(9) :1989–1995, 2006. ISSN 01413910. doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2006.02.009. xi, 42, 43, 47, 82, 138, 139, 140
- Tomoko Iwaya, Shinpei Tokuno, Mitsuru Sasaki, Motonobu Goto, and Katsuji Shibata. Recycling of fiber reinforced plastics using depolymerization by solvothermal reaction with catalyst. *Journal of Materials Science*, 43(7) :2452–2456, 2008. ISSN 00222461. doi : 10.1007/s10853-007-2017-8. 44
- Jean-claude Jannel. Polyesters insaturés UP Polyesters insaturés UP par. *Techniques de l'Ingénieur*, 2004. 17
- T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, 33(11) :1561–1565, 1995. ISSN 00086223. doi : 10.1016/0008-6223(95)00117-V. 78, 120
- G. Jiang, S. J. Pickering, E. H. Lester, T. A. Turner, K. H. Wong, and N. A. Warrior. Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol. *Composites Science and Technology*, 69(2) :192–198, 2009. ISSN 02663538. doi : 10.1016/j.compscitech.2008.10.007. 32, 40, 43, 124
- Guozhan Jiang and Stephen J. Pickering. Structure-property relationship of recycled carbon fibres revealed by pyrolysis recycling process. *Journal of Materials Science*, 51(4) :1949–1958, 2016. ISSN 15734803. doi : 10.1007/s10853-015-9502-2. 111, 120
- Guozhan Jiang, Stephen J. Pickering, Edward H. Lester, and Nick A. Warrior. Decomposition of epoxy resin in supercritical isopropanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(10) : 4535–4541, 2010. ISSN 08885885. doi : 10.1021/ie901542z. 44

- Sabrina Jlassi. *Composites à fibres de carbone recyclées : variabilité de sources et optimisation des performances mécaniques*. PhD thesis, Mines Albi, En cours. 34
- Taehwan Jung, R. V. Subramanian, and V. S. Manoranjan. Prediction of fibre strength at the critical length : a simulation theory and experimental verification for bimodally distributed carbon fibre strengths. *Journal of Materials Science*, 28(16) :4489–4496, 1993. ISSN 00222461. doi : 10.1007/BF01154961. 129
- Thanayuth Kaweetirawatt, Toru Yamaguchi, Shota Hayashiyama, Michinori Sumimoto, Akio Kamimura, and Kenji Hori. Nylon 6 depolymerization in supercritical alcohols studied by the QM/MC/FEP method. *RSC Advances*, 2(22) :8402, 2012. ISSN 2046-2069. doi : 10.1039/c2ra20835k. 143
- Ushikoshi Kenji, Komatsu Nobuyuki, and Sugino Morihiko. Recycling of CFRP by Pyrolysis. *J. Soc. Mat. Sci. Japan*, 44(499) :428–431, 1995. ISSN 0514-5163. 2, 146
- Daniel M. Keown, Xiaojiang Li, Jun ichiro Hayashi, and Chun Zhu Li. Evolution of biomass char structure during oxidation in O₂ as revealed with FT-Raman spectroscopy. *Fuel Processing Technology*, 89(12) :1429–1435, 2008. ISSN 03783820. doi : 10.1016/j.fuproc.2008.07.002. 120, 121
- C. E. Kouparitsas, C. N. Kartalis, P. C. Varelidis, C. J. Tsenoglou, and C. D. Papaspyrides. Recycling of the fibrous fraction of reinforced thermoset composites. *Polymer Composites*, 23(4) :682–689, 2002. ISSN 02728397. doi : 10.1002/pc.10468. 26, 42
- Patricia Krawczak. *Etude de la contribution de l'interface à la cohésion de composite à matrice organique et fibres de verre*. PhD thesis, Ecole des Mines de Douai, 1993. 22
- Juhani Kronholm, Pertti Vastamaki, Riikka Rasanen, Annukka Ahonen, Kari Kartonen, and Marja Liisa Riekkola. Thermal field-flow fractionation and gas chromatography-mass spectrometry in determination of decomposition products of expandable polystyrene after reactions in pressurized hot water and supercritical water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(9) :3029–3035, 2006. ISSN 08885885. doi : 10.1021/ie058058f. 39, 42
- A. Kruse and E. Dinjus. Hot compressed water as reaction medium and reactant. 2. Degradation reactions. *Journal of Supercritical Fluids*, 41(3) :361–379, 2007. ISSN 08968446. doi : 10.1016/j.supflu.2006.12.006. 36, 92, 140
- Andrea Kruse. Hydrothermal biomass gasification. *Journal of Supercritical Fluids*, 47(3) :391–399, 2009. ISSN 08968446. doi : 10.1016/j.supflu.2008.10.009. 40
- Konstantin N Kudin, B Ozbas, Schniepp Hannes C, Robert K Prud, Ilhan A Aksay, and Roberto Car. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(1) :36–41, 2008. ISSN 15306984. doi : 10.1021/nl071822y. 117
- Seok-Ho Lee, Hwan-Oh Choi, Jung-Seok Kim, Cheul-Kyu Lee, Yong-Ki Kim, and Chang-Sik Ju. Circulating flow reactor for recycling of carbon fiber from carbon fiber reinforced epoxy composite. *Korean J. Chem. Eng*, 28(1) :449–454, 2011. ISSN 0256-1115. doi : 10.1007/s11814-010-0394-1. 31
- Sergei V Levchik, Edward D Weil, and Menachem. Lewin. Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International*, 48(7) :532–557, 1999. ISSN 0959-8103. doi : 10.1002/(SICI)1097-0126(199907)48:7<532::AID-PI214>3.0.CO;2-R. 47, 140
- Bin Lin, R. Sureshkumar, and J. L. Kardos. Electropolymerization of pyrrole on PAN-based carbon fibers : Experimental observations and a multiscale modeling approach. *Chemical Engineering Science*, 56(23) :6563–6575, 2001. ISSN 00092509. doi : 10.1016/S0009-2509(01)00313-X. 21
- Yan Liu, Jie Liu, Zhiwei Jiang, and Tao Tang. Chemical recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites in subcritical water : Synergistic effect of phenol and KOH on the decomposition efficiency. *Polymer Degradation and Stability*, 97(3) :214–220, 2012. ISSN 01413910. doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.028. 39, 40, 94, 157

- Yuyan Liu, Linghui Meng, Yudong Huang, and Jianjun Du. Recycling of carbon/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(5) :1912–1916, 2004. ISSN 00218995. doi : 10.1002/app.20990. 31, 33
- Dieter Loidl, Oskar Paris, H. Rennhofer, Martin Müller, and Herwig Peterlik. Skin-core structure and bimodal Weibull distribution of the strength of carbon fibers. *Carbon*, 45(14) :2801–2805, 2007. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2007.09.011. 129
- Y. J. Lu, L. J. Guo, C. M. Ji, X. M. Zhang, X. H. Hao, and Q. H. Yan. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water : A parametric study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(7) :822–831, 2006. ISSN 03603199. doi : 10.1016/j.ijhydene.2005.08.011. 41
- George Marsh. Carbon recycling : a soluble problem. *Reinforced Plastics*, 53(5) :22–23,25–27, 2009. ISSN 00343617. doi : 10.1016/S0034-3617(09)70149-3. 33
- Reyne Maurice. Solution composites : Thermodurcissables et thermoplastiques. *JEC Publications*, 2006. xi, xv, 15, 21
- John McDonald-Wharry, Merilyn Manley-Harris, and Kim Pickering. Carbonisation of biomass-derived chars and the thermal reduction of a graphene oxide sample studied using Raman spectroscopy. *Carbon*, 59 :383–405, 2013. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2013.03.033. 119
- A. C. Meira Castro, M. C S Ribeiro, J. Santos, J. P. Meixedo, F. J G Silva, A. Fiúza, M. L. Dinis, and M. R. Alvim. Sustainable waste recycling solution for the glass fibre reinforced polymer composite materials industry. *Construction and Building Materials*, 45 :87–94, 2013. ISSN 09500618. doi : 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.092. 26, 43
- Ana C. Meira Castro, Joao P. Carvalho, Maria C S Ribeiro, João P. Meixedo, Francisco J G Silva, António Fiúza, and Maria L. Dinis. An integrated recycling approach for GFRP pultrusion wastes : Recycling and reuse assessment into new composite materials using Fuzzy Boolean Nets. *Journal of Cleaner Production*, 66 :420–430, 2014. ISSN 09596526. doi : 10.1016/j.jclepro.2013.10.030. 26, 42
- Linghui Meng, Yan Zhang, Yudong Huang, Mitsuhiro Shibata, and Ryutoku Yosomiya. Studies on the decomposition behavior of nylon-66 in supercritical water. *Polymer Degradation and Stability*, 83(3) :389–393, 2004. ISSN 01413910. doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2003.08.001. 39, 42
- L.O. Meyer, K. Schulte, and E. Grove-Nielsen. CFRP-Recycling Following a Pyrolysis Route : Process Optimization and Potentials. *Journal of Composite Materials*, 43(9) :1121–1132, 2009. ISSN 0021-9983. doi : 10.1177/0021998308097737. 2, 33
- Herbeaux-Mourin Michèle. *Etude de l'influence sur le comportement à long terme de tubes en composites verre/epoxy soumis à une pression interne*. PhD thesis, 1990. 22
- Noritaka Mizuno and Makoto Misono. Heterogeneous catalysis. *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, 98(96) :255–321, 2008. ISSN 0009-2665. doi : 10.1016/B978-044452837-7.50005-8. 49
- Christelle Morin, Anne Loppinet-Serani, Frans Cansell, and Cyril Aymonier. Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource : State of the art. *Journal of Supercritical Fluids*, 66 :232–240, 2012. ISSN 08968446. doi : 10.1016/j.supflu.2012.02.001. 28
- Ludovick Moulin, Serge Da Silva, Martin Herblot, Yannick Soudais, and Radu Barna. Assessment of recovered carbon black obtained by waste tires steam water thermolysis : An industrial application. *Waste and Biomass Valorization*, 2017. doi : 10.1007/s12649-016-9822-8. 29
- Mohamad Anas Nahil and Paul T. Williams. Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1) : 67–75, 2011. ISSN 01652370. doi : 10.1016/j.jaap.2011.01.005. 29, 42

- Sabzoi Nizamuddin, N. M. Mubarak, Manoj Tiripathi, N. S. Jayakumar, J. N. Sahu, and P. Ganesan. Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. *Fuel*, 163 :88–97, 2016. ISSN 00162361. doi : 10.1016/j.fuel.2015.08.057. 96
- Andrea Oliveira Nunes. *Composites à fibres de carbone : récupération des fibres par vapothermolyse, optimisation du procédé*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines d’Albi Carmaux, 2015. 3, 29, 30, 33, 77, 85, 94, 162
- Keiji Ogi, Takashi Nishikawa, Yasutaka Okano, and Ichiro Taketa. Mechanical properties of ABS resin reinforced with recycled CFRP. *Advanced Composite Materials*, 16(2) :181–194, 2007. ISSN 0924-3046. doi : 10.1163/156855107780918982. 26
- Idzumi Okajima, Yamada Kazuo, Sugeta Tsutomu, and Sako Takeshi. Decomposition of epoxy resin and recycling of CFRP with sub- and supercritical water. *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, 28 (5) :553–558, 2002. doi : http://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.28.553. 40
- Idzumi Okajima, Masataka Hiramatsu, Yoshinobu Shimamura, Taichi Awaya, and Takeshi Sako. Chemical recycling of carbon fiber reinforced plastic using supercritical methanol. *Journal of Supercritical Fluids*, 91 :68–76, 2014. ISSN 08968446. doi : 10.1016/j.supflu.2014.04.011. 43
- Géraldine Oliveux, Jean-Luc Bailleul, and Eric Le Gal La Salle. Chemical recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical water. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(11) :1809–1818, 2012. ISSN 1359835X. doi : http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.06.008. 26, 33, 39, 76
- J. Palmer, O. R. Ghita, L. Savage, and K. E. Evans. Successful closed-loop recycling of thermoset composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(4) :490–498, 2009. ISSN 1359835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2009.02.002. 33
- Françoise Pardos. Polysulfure de phénylène PPS Aspects économiques. *Techniques de l’Ingénieur*, page 9, 2012. 19
- Yoonkook Park, James N Hool, Christine W Curtis, and Christopher B Roberts. Depolymerization of Styrene - Butadiene Copolymer in Near-Critical and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 :756–767, 2001. 39, 42, 43
- Soraia Pimenta and Silvestre T. Pinho. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications : Technology review and market outlook. *Waste Management*, 31(2) :378–392, 2011. ISSN 0956053X. doi : 10.1016/j.wasman.2010.09.019. 26, 42
- Soraia Pimenta and Silvestre T. Pinho. The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites. *Composite Structures*, 94(12) :3669–3684, 2012. ISSN 02638223. doi : 10.1016/j.compstruct.2012.05.024. 125
- Raúl Piñero-Hernanz, Juan García-Serna, Christopher Dodds, Jason Hyde, Martyn Poliakoff, María José Cocero, Sam Kingman, Stephen Pickering, and Edward Lester. Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 46(1) :83–92, 2008. ISSN 08968446. doi : 10.1016/j.supflu.2008.02.008. xi, 32, 35, 36, 39, 40, 44, 47, 142
- Polymerdatabase. Phenolic Resins (Phenoplasts). 19
- Virginia M. Roberts, Valentin Stein, Thomas Reiner, Angeliki Lemonidou, Xuebing Li, and Johannes A. Lercher. Towards quantitative catalytic lignin depolymerization. *Chemistry - A European Journal*, 17(21) :5939–5948, 2011. ISSN 09476539. doi : 10.1002/chem.201002438. 94
- Shozaburo Salto. Research activities on supercritical fluid science and technology in Japan—A review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 8(3) :177–204, 1995. ISSN 08968446. doi : 10.1016/0896-8446(95)90032-2. 35

- Fabienne Samyn. *Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6 Apport des nanocomposites aux systèmes retardateurs de flamme phosphorés*. PhD thesis, Université des sciences et technologie de LILLE, 2007. xi, 48, 49
- Guy Schneider. Résines vinylestere Résines vinylestere. *Techniques de l'Ingénieur*, 2003. 17
- Raman Sharma, Meenakshi Sharma, Ratika Sharma, and Vivek Sharma. The impact of incinerators on human health and environment. *Reviews on Environmental Health*, 28(1) :67–72, 2013. ISSN 00487554. doi : 10.1515/reveh-2012-0035. 33
- Ali Simag, Andrea Kruse, and Valentina Schwarzkopf. Key Compounds of the Hydroxyolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K₂CO₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 :3516–3621, 2003. ISSN 0888-5885. doi : 10.1021/ie030079r. 92
- Pickering S.J. Recycling technologies for thermoset composite materials ?current status. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(8) :1206–1215, 2006. ISSN 1359-835X. doi : 10.1016/j.compositesa.2005.05.030. 2, 26, 29, 33
- Michael A. Smith, Henry C. Foley, and Raul F. Lobo. A simple model describes the PDF of a non-graphitizing carbon. *Carbon*, 42(10) :2041–2048, 2004. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2004.04.009. xiii, 114
- Wei Song, Aijuan Gu, Guozheng Liang, and Li Yuan. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. *Applied Surface Science*, 257(9) : 4069–4074, 2011. ISSN 01694332. doi : 10.1016/j.apsusc.2010.11.177. 23
- Karen Stoeffler, Stefan Andjelic, Nathalie Legros, Judith Roberge, and Steen B. Schougaard. Polyphenylene sulfide (PPS) composites reinforced with recycled carbon fiber. *Composites Science and Technology*, 84 :65–71, 2013. ISSN 02663538. doi : 10.1016/j.compscitech.2013.05.005. 32
- Lijima Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :627–628, 1991. 119
- Jun Takahashi, Nobukuni Matsutsuka, Tetsuya Okazumi, Kiyoshi Uzawa, Isamu Ohsawa, Koji Yamaguchi, and Akihiko Kitano. Mechanical Properties of Recycled Cfrp By Injection Molding Method. *16Th International Conference on Composite Materials*, pages 1–6, 2007. 26
- Seiichi Takami, Kazuhide Okuda, Xin Man, Mitsuo Umetsu, Satoshi Ohara, and Tadafumi Adschiri. Kinetic study on the selective production of 2-(Hydroxybenzyl)-4- methylphenol from organosolv lignin in a mixture of supercritical water and p -cresol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(13) :4804–4808, 2012. ISSN 08885885. doi : 10.1021/ie200211n. xiv, 151
- H. Terrones and Mackay A. The Geometry of Hypothetical Curved Graphite Structures. *Carbon*, 30(8) :1251–1260, 1992. ISSN 00086223. doi : 10.1016/B978-0-08-042152-0.50014-4. 119
- Humberto Terrones and Mauricio Terrones. Curved nanostructured materials. *New Journal of Physics*, 5, 2003. ISSN 13672630. doi : 10.1088/1367-2630/5/1/126. xiii, 113
- Mauricio Terrones, Andrés R. Botello-Mendez, Jessica Campos-Delgado, Florentino Lopez-Urias, Yadira I. Vega-Cantu, Fernando J. Rodriguez-Macias, Ana Laura Elias, Emilio Munoz-Sandoval, Abraham G. Cano-Marquez, Jean Christophe Charlier, and Humberto Terrones. Graphene and graphite nanoribbons : Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, 5(4) :351–372, 2010. ISSN 17480132. doi : 10.1016/j.nantod.2010.06.010. xiii, 114, 115, 116, 117
- Ana Toledano, Luis Serrano, and Jalel Labidi. Improving base catalyzed lignin depolymerization by avoiding lignin repolymerization. *Fuel*, 116 :617–624, 2014. ISSN 00162361. doi : 10.1016/j.fuel.2013.08.071. 94
- Roberts Tony. The carbon Fibre Industry Worldwide 2011-2020 : An evaluation of current market and future supply and demand, 2011. xv, 8, 10

- Toray. www.toray-cfe.com. xi, 11
- F. Tuinstra and L. Koenig. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) :1126–1130, 1970. ISSN 00219606. doi : 10.1063/1.1674108. 119
- T. A. Turner, S. J. Pickering, and N. A. Warrior. Development of recycled carbon fibre moulding compounds - Preparation of waste composites. *Composites Part B : Engineering*, 42(3) :517–525, 2011. ISSN 13598368. doi : 10.1016/j.compositesb.2010.11.010. 26
- Josiane Villoutreix and Jean-dominique Acetarin. Polyétheréthercétone Polyétheréthercétone (PEEK). *Techniques de l'Ingénieur*, 1998. 19
- Wei Wang, Linghui Meng, and Yudong Huang. Hydrolytic degradation of monomer casting nylon in subcritical water. *Polymer Degradation and Stability*, 110 :312–317, 2014. ISSN 01413910. doi : 10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.014. 44
- Waloddi Weibull. A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of applied mechanics*, 18 :293–297, 1951. ISSN 00218936 ; 15289036. doi : citeulike-article-id:8491543. 123
- Elmar Witten and Bernhard Jahn. Composites Market Report. Technical Report September, Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe, 2013. 1, 12
- Yongxiang Yang, Rob Boom, Brijan Irion, Derk Jan van Heerden, Pieter Kuiper, and Hans de Wit. Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 51(January 2012) :53–68, 2012. ISSN 02552701. doi : 10.1016/j.cep.2011.09.007. xi, 25
- Sheng Yin Ye, Arezki Bounaceur, Yannick Soudais, and Radu Barna. Parameter optimization of the steam thermolysis : A process to recover carbon fibers from polymer-matrix composites. *Waste and Biomass Valorization*, 4(1) :73–86, 2013. ISSN 18772641. doi : 10.1007/s12649-013-9220-4. xii, 29, 30, 33, 91
- Eyup Yildirim, Jude A. Onwudili, and Paul T. Williams. Recovery of carbon fibres and production of high quality fuel gas from the chemical recycling of carbon fibre reinforced plastic wastes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 92 :107–114, aug 2014. ISSN 0896-8446. doi : 10.1016/j.supflu.2014.05.015. 44, 94, 124, 145
- Tau Len-kelly Yong and Yukihiro Matsumura. Reaction Pathways of Phenol and Benzene Decomposition in Supercritical Water Gasification. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 56(5) : 331–343, 2013. 143
- Jin Zhang. *Different Surface Treatments of Carbon Fibers and Their Effects on Interfacial Performance of Polytriazole Composite*. PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2015. 91
- Gerald A. Zickler, Bernd Smarsly, Notburga Gierlinger, Herwig Peterlik, and Oskar Paris. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon*, 44(15) :3239–3246, 2006. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2006.06.029. 120

Annexes

Annexe A

Fiche technique des composites

A/Description:

Carbostamp® UD tape is a range of fully impregnated carbon / thermoplastics Unidirectional tape. Available in different width style it offers excellent production time cycle/mechanical performance. Developed for high productivity for automotive, sport and leisure, aerospace and industry markets.

B/Features and benefits:

Very short moulding cycle (from 15 sec to 2 min).
 Excellent behaviour versus impact and fatigue.
 Indefinite room temperature storage.
 Magnificent looking and excellent surface finish.
 Torayca® carbon fibre quality.
 Can be welded.
 End cost less than thermo set.
 Reformable or post formable.

Carbostamp®



E/ Mechanical performance:

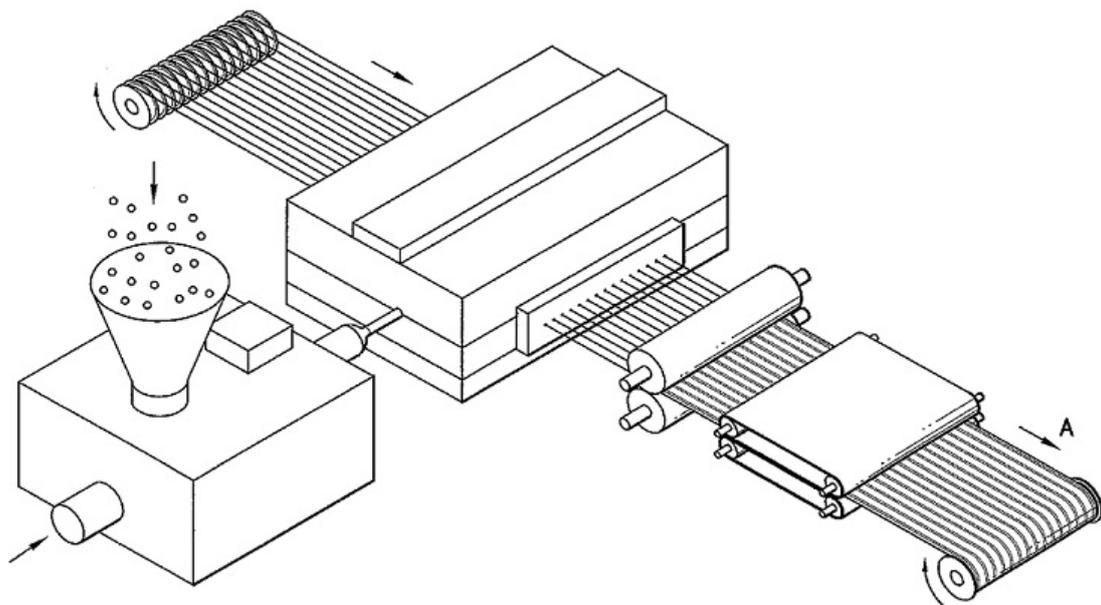
All the performances value given in this data are based on experimental results obtained during testing under laboratory conditions. They are typical values; they did not and not constitute specification minima. For any specific test or information fell free to contact our technical department.

CARBOSTAMP®UD Tape		
Thickness	0.28	0.14
Fibre aerial weight	250 g/m ²	125 g/m ²
Fibre type	Torayca® T700S M0E	Torayca® T700S M0E
Resin Content (in volume)	45%	45%

Mechanical properties normalised for fiber volume content of 50%						
	PA 11	PA 12	POM	PA 6	PA 6-6	PPS
0° Tensile Modulus ISO 527-5	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa	115 Gpa
0° Tensile Strength ISO 527-5	2200 MPa	2200 MPa	2000 MPa	2200 MPa	2200 MPa	2000 MPa
Poisson ratio	0,32	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
0° Compression Modulus EN 2850	110 Mpa	110 Mpa	110 Mpa	110 Mpa	110 Mpa	110
0° Compression Strength EN 2850	480 MPa	480 MPa	620 MPa	830MPa	1100MPa	1260 MPa
0° Compression Strength EN 2851						
after 8 days DIWater@80°C	nd	nd	nd	nd	804 Mpa	nd
ILSS	38 Mpa	38 Mpa	30 Mpa	63 Mpa	91 Mpa	42
IPSS according EN 6031						
Modulus	1,02 Gpa	1,5 GPa	1,5 GPa	2,5 Gpa	nd	2,9 Gpa
Strength	50 MPa	48 MPa	49 MPa	123 MPa	nd	56 MPa
Thermal properties						
Thermal dilatation ratio 0°	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C	1,3 µm/m/°C
Thermal dilatation ratio 90°	54,0 µm/m/°C	nd	nd	nd	nd	nd
Density	1,4	1,4	1,4	1,45	1,45	1,55
Water absorption at equilibrium	1,20%	0,90%	nd	nd	nd	nd

Annexe B

schéma du Procédé de fabrication des composites : voie fondue



Annexe C

Fiche technique des fibres de carbone

5) Fibre Properties

Property	Unit	Number of filaments	Nominal Value*
Tensile Strength	MPa (kgf/mm ²)		4900 (500)
Tensile Modulus	GPa (10 ³ kgf/mm ²)		230 (23.5)
Elongation	%		2.1
Density	g/cm ³	12000 24000	1.80
Yield	g/1000 m	12000 24000	800 1650
Sizing Type & Amount		50C FOE 60E	1% 0.7% 0.3%
Twist		Never Twisted	

*The stated values are typical values. For design purposes, please contact us.

6) Functional Properties

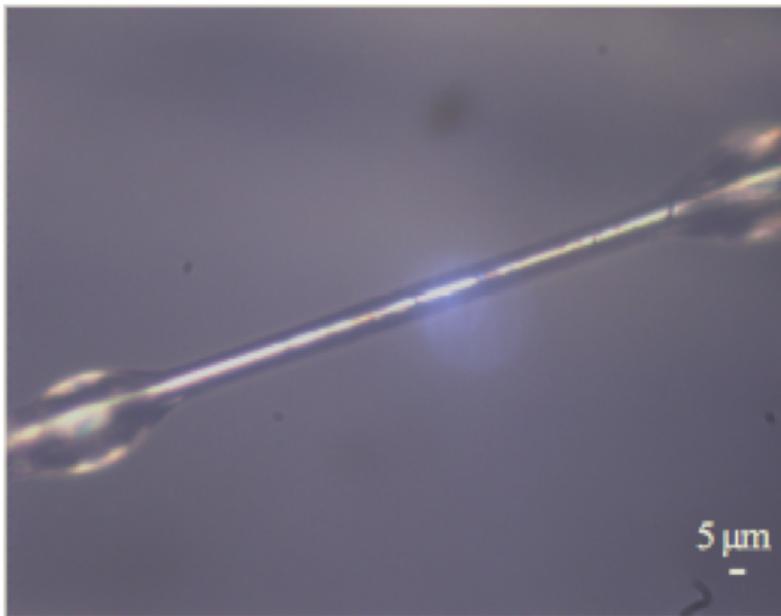
Property	Unit	Number of filaments	Nominal Value
Specific Heat	Cal/g.°C		0.18
Electric Resistivity	x 10 ³ Ω.cm		1.6
CTE	α10 ⁶ /°C		-0.38
Thermal Conductivity	Cal/cm.s.°C		0.0224
Cross Sectional Area	mm ²	12000 24000	0.44 0.92
Filament Diameter	µm		7

7) Composite Properties *

Property	Unit	Number of filaments	Nominal Value
Tensile Strength	MPa (kgf/mm ²)		2550 (260)
Tensile Modulus	GPa (10 ³ kgf/mm ²)		135 (14.0)
Tensile Strain	%		1.7
Compressive Strength	MPa (kgf/mm ²)		1470 (150)
Flexural Modulus	GPa (10 ³ kgf/mm ²)		127 (13.0)
ILSS	MPa (kgf/mm ²)		90 (9)

Annexe E

Image de la fusion/solidification de la résine à la surface d'une fibre de carbone par Microscope confocal



Annexe F

Calcul théorique approximatif de l'épaisseur de la résine

Données :

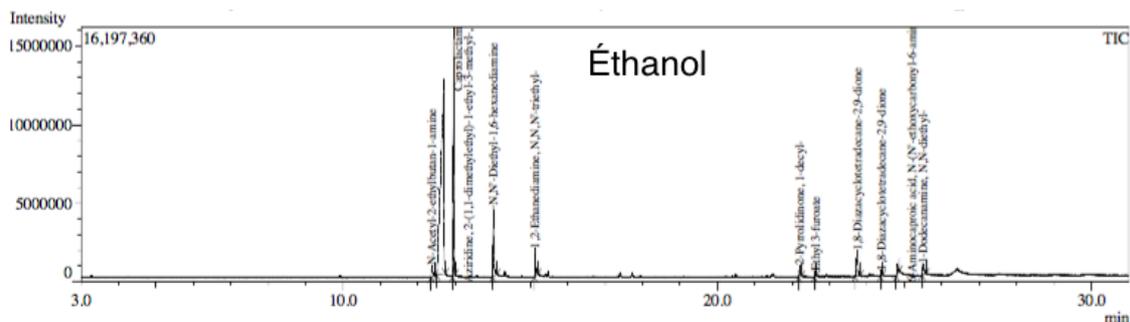
- Masse composite = 0,1 g
- Nombres de filaments = 12 000
- Rayon du filament = 3,5 μm
- Hauteur du filament = 35 mm
- Masse de résine = 0,039 g
- Masse volumique de char (sur 12 000 filaments) = 1,95 g cm^3 .

Calcul de l'épaisseur de char :

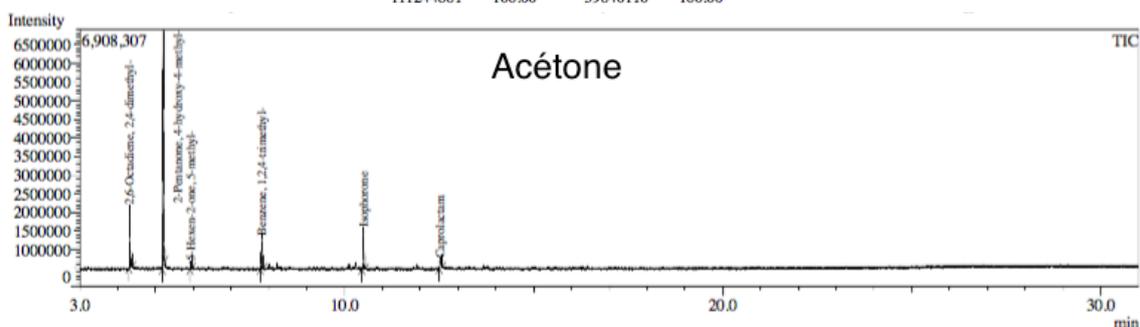
- Taux de résine restant sur la fibre = 15 % ce qui correspond à 0,00585 g de char
- Volume de char (sur 12000 filaments) = masse de char / masse volumique de char = 0,003 cm^3
- Volume de char sur un filament = Volume de char (sur 12000 filaments) / nombre de filaments = $2,5 \cdot 10^{-7}$ cm^3 / filament
- Surface d'un filament (forme cylindrique) = $2 \text{ Pi } r h = 0,7697 \text{ mm}^2$
- Épaisseur du char = volume du char (sur un filament) / surface d'un filament = 0,3256 μm .

Annexe G

Chromatogramme obtenu par GC-MS en utilisant l'éthanol et l'acétone



Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	12.371	12.353	12.440	1347113	1.21	748928	1.88	1.80	MI	N-Acetyl-2-ethylbutan-1-amine
2	12.684	12.503	12.737	67273390	60.47	12417424	31.17	5.42	MI	Caprolactam
3	12.959	12.920	12.993	22862031	20.55	15775710	39.60	1.45	MI	Aziridine, 2-(1,1-dimethylethyl)-1-ethyl-2-
4	14.015	13.997	14.117	6246997	5.62	4551488	11.42	1.37	MI	N,N'-Diethyl-1,6-hexanediamine
5	15.124	15.113	15.210	3147914	2.83	1831315	4.60	1.72	MI	1,2-Ethanediamine, N,N,N'-triethyl-
6	22.205	22.172	22.257	1238617	1.11	719709	1.81	1.72	MI	2-Pyrrolidinone, 1-decyl-
7	22.623	22.595	22.660	618954	0.56	386380	0.97	1.60	MI	Ethyl 3-furoate
8	23.741	23.682	23.823	4528702	4.07	1663871	4.18	2.72	MI	1,8-Diazacyclotetradecane-2,9-dione
9	24.391	24.363	24.428	605447	0.54	360813	0.91	1.68	MI	1,8-Diazacyclotetradecane-2,9-dione
10	24.814	24.780	24.865	1454609	1.31	673630	1.69	2.16	MI	6-Aminocaproic acid, N-(N'-ethoxycarbo
11	25.497	25.473	25.587	1921107	1.73	710842	1.78	2.70	MI	1-Dodecanamine, N,N-diethyl-
				111244881	100.00	39840110	100.00			



Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	4.315	4.298	4.395	2554180	16.73	1699713	16.13	1.50	MI	2,6-Octadiene, 2,4-dimethyl-
2	5.204	5.180	5.243	9141997	59.89	6312794	59.92	1.45	MI	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-
3	5.937	5.910	5.975	226833	1.49	205774	1.95	1.10	MI	5-Hexen-2-one, 5-methyl-
4	7.809	7.772	7.863	1242453	8.14	912630	8.66	1.36	MI	Benzene, 1,2,4-trimethyl-
5	10.499	10.458	10.550	1564042	10.25	1132005	10.74	1.38	MI	Isophorone
6	12.525	12.502	12.597	535705	3.51	273091	2.59	1.96	MI	Caprolactam
				15265210	100.00	10536007	100.00			

Annexe H

Algorithme du programme de simulation

Initialization of cfrp column vector
Input variables (such as k, max number of cycles...)

Loop for; for number of cycles = 1 to max number of cycles Calculate total number of bonds (= total number of event that can occur) from cfrp vector

Select a random event (= number of broken bonds) Calculate simulation time

Loop for; for number of calculation points to determine a cycle = 1 to max value of calculation points (= number of events)

Select the event to be calculated with loop while

Loop while; while the number of broken bonds calculated with cfrp vector < number of bond that should be broken (random event) => calculate the number of broken bonds with cfrp vector

End while = selection of the line in cfrp vector

Calculate the result of the dissociation by choosing a random location for the dissociation (this is the core of the simulation)

Fill cfrp vector with new values

End for = updated cfrp file calculated with high number of events and corresponding to a simulation cycle

Write the cfrp file into the columns corresponding to the number of simulation cycle

Give simulation time of the cycle

End for

Annexe I

Synthèse de CeO_2

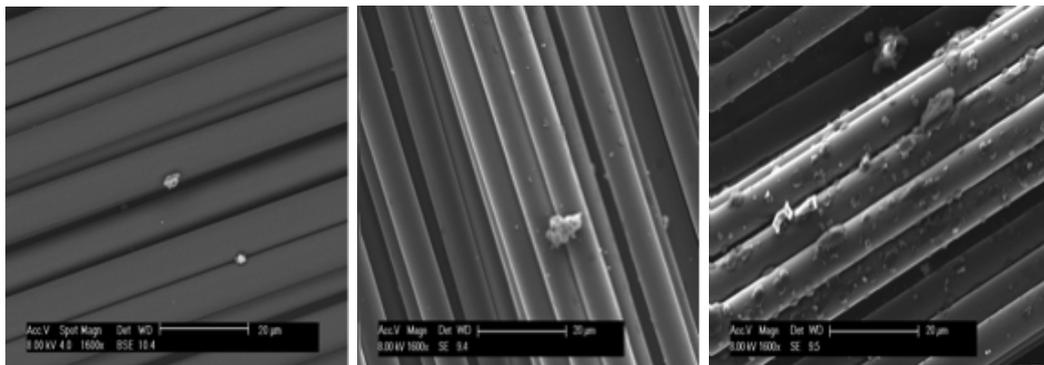
La synthèse de CeO_2 se fait en trois étapes [Dejhosseini et al., 2013] :

- Préparation de la solution précurseur dans le toluène ;
- Synthèse proprement dite du CeO_2 cubique dans de l'eau supercritique en utilisant un modifiant ;
- l'interface renfort-matrice ;
- Elimination du modifiant sans changer la morphologie de CeO_2 .

On prépare, tout d'abord une solution de $Ce(OH)_2$ et d'acide hexanoïque qu'on dissout dans du toluène. Cette solution préparée est agitée pendant 40min pour obtenir une solution transparente. Ensuite, on alimente le four chauffé à $380^\circ C$ par cette solution à l'aide d'une pompe à haute pression sous un flux de 7 mL/min. Simultanément, de l'eau déminéralisée est ajoutée en utilisant une autre pompe sous un flux de 3 mL/min. Le temps de séjour de ce mélange dans le four est de 95 s. La pression est maintenue à 30 MPa. La solution est ensuite refroidie. La solution obtenue est donc constituée d'eau et de produits organiques. Cette même solution est laissée pendant une nuit pour décanter pour séparer la phase aqueuse de la phase organique. L'éthanol est ajouté à la phase organique afin de séparer les nanoparticules. La solution obtenue est centrifugée et laissée pour décanter sur plusieurs cycles. On rajoute du cyclohexane afin de dissoudre les impuretés inorganiques et recristalliser les nanoparticules sous vide pendant 8h. Afin d'éliminer des impuretés de molécules organiques à la surface des nanoparticules, elles sont calcinées à $300^\circ C$ pendant 2h.

Annexe J

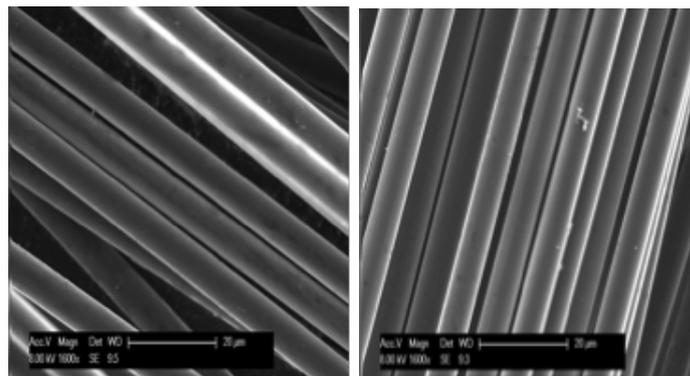
Images MEBE des fibres vierges et des fibres récupérées avec et sans catalyseur



(a) Fibres vierges

(b) 60min, 0 % de cat

(c) 60min, 3 % de cat



(d) 120min, 0 % de cat

(e) 120min, 3 % de cat

Annexe K

Résistances à la traction des fibres vierges et des fibres récupérées avec et sans catalyseur

Fibres	t(min)	τ_{CeO_2} (%)	σ (MPa)	Prévation de σ (%)
FV	-	-	5170,95 \pm 716	-
FVR	60	0	3961,04 \pm 1217	76,60
FVR	60	3	3694,23 \pm 812	71,44
FVR	120	0	4622,38 \pm 1245	89,39
FVR	120	3	4873,21 \pm 1289	94,24

Résumé - Composites à fibres de carbone : récupération des fibres par solvolyse hydrothermale. Impact sur la qualité des fibres et valorisation de la phase liquide

La demande mondiale des composites à fibres de carbone est en forte croissance. Les résidus qui en découlent augmentent également. Le procédé de solvolyse a été étudié pour recycler les fibres de carbone et valoriser la résine décomposée dans la phase liquide. L'étude se focalise sur l'impact du procédé batch (température et temps de réaction) sur la disparition de la résine dans l'eau sous- et supercritique. Le procédé batch n'est pas limité par la pénétration de l'eau dans un lit de composite, mais par contre, la haute teneur en composés organiques semble initier un phénomène de repolymérisation. Aux conditions optimales (350°C, 30 min et 400°C, 15 min) les fibres sont dépourvues de résine PA6, et les propriétés mécaniques sont proches des fibres vierges. Les analyses de diffraction des rayons X montrent une modification des distances inter-réticulaires des empilements de graphène, et la spectroscopie Raman met en évidence des modifications de la structure turbostratique des fibres. Ainsi le procédé de solvolyse a conduit à des changements nanostructuraux. Les valeurs de résistance à la traction sont assez proches de celles des fibres vierges. Ainsi, les fibres peuvent être réutilisées dans la reformulation de nouveaux composites. Enfin, l'étude cinétique basée sur les valeurs d'énergie d'activation en eau sous-critique (77,79 kJ/mol) et en eau supercritique (78,51 kJ/mol) montre qu'il s'agit du même schéma mécanistique régissant la réaction de dépolymérisation de la résine. La composition de la phase liquide montre la récupération de 70 % de monomère caprolactame et de la formation de produits plus lourds dans les temps de réaction relativement long (>45min). Ceci a été expliqué par un phénomène de repolymérisation. L'utilisation du CeO_2 a permis d'une part de limiter des réactions indésirables et d'autre part d'améliorer la conversion de la résine PA6 en son monomère dans les temps de réaction courts.

Mots clés : Recyclage, Composite, Fibres de carbone, Solvolyse, Résine thermoplastique

Abstract - Carbon fibers composites : recovery of fibers by hydrothermal solvolysis. Impact on fibers quality and valorization of liquid phase

The global demand of carbon fibers reinforced composites increases greatly, resulting in an increase of its residues. The solvolysis process has been studied in the framework of the recycling of carbon fibers and the recovery of the resin decomposed in the liquid phase. First, the study focuses on the impact of the batch process (temperature and reaction time) on the resin removal under subcritical and supercritical water. Although the batch process is not limited by the water diffusion into the composite bed, a large amount of organics results in a repolymerization phenomenon. The optimal conditions (350 °C, 30 min and 400 °C, 15 min) led to achieve the PA6 resin removal and the mechanical properties of recovered carbon fibers are similar to the virgin ones. The X-ray diffraction patterns show a modification of the inter-reticular distances of the graphene stacks, and Raman spectroscopy analysis reveal a modification in the turbostratic structure. Therefore nanostructural changes have occurred due to solvolysis process. Tensile strength values are quite similar to those of the virgin fibers, thus the fibers can be reused in the reformulation of new composites. Finally, the kinetic study based on the values of activation energy in subcritical water (77.79 kJ / mol) and in supercritical water (78.51 kJ / mol) shows that the same mechanistic scheme is governing the resin depolymerization reaction. The composition of the liquid phase shows the recovery of 70 % the monomer (caprolactam) and the production of heavier products in long reaction times (>45min). This has been explained by a repolymerization phenomenon. The use of CeO_2 was efficient to limit undesirable reactions and to improve the conversion of the PA6 resin into its monomer in short reaction times.

Keywords : Recycling, Composite, Carbon fibers, Solvolysis, Thermoplastic resin