

# Thèse de Doctorat

Gidéon SIMENOU JAMBONG

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université de Nantes  
sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : SPIGA

Discipline : Sciences Pour l'Ingénieur

Spécialité : Énergétique, Thermique, Combustion

Unité de recherche : Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, UMR CNRS 6607

Soutenue le 18 juillet 2016

## Etude du recyclage par hydrolyse des matériaux composites à fibres de carbone et matrice époxyde issus de la filière aéronautique

### JURY

Rapporteurs :	<b>Karim ALLAF</b> , Professeur, Université de La Rochelle <b>Joel BREARD</b> , Professeur, Université du Havres
Examineurs :	<b>François CANSSELL</b> , Professeur, Institut Polytechnique de Bordeaux <b>Pierre D'ANS</b> , Enseignant-chercheur, Université Libre de Bruxelles <b>Isabelle PETIT</b> , Maître de conférence, Université de Nantes
Invité :	<b>Sandy MOISAN</b> , Ingénieur de recherche, IRT Jules Verne
Directeur de Thèse :	<b>Jean-Luc BAILLEUL</b> , Maître de conférence, Université de Nantes
Co-directeur de Thèse :	<b>Jérôme BELLETTRE</b> , Professeur, Université de Nantes
Co-encadrant de Thèse :	<b>Eric LE GAL LA SALLE</b> , Enseignant-chercheur, ICAM Nantes







# Thèse de Doctorat

Gidéon SIMENOU JAMBONG

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université de Nantes  
sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : SPIGA

Discipline : Sciences Pour l'Ingénieur

Spécialité : Énergétique, Thermique, Combustion

Unité de recherche : Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, UMR CNRS 6607

Soutenue le 18 juillet 2016

**Etude du recyclage par hydrolyse des matériaux composites  
à fibres de carbone et matrice époxyde  
issus de la filière aéronautique**

## JURY

Rapporteurs :	<b>Karim ALLAF</b> , Professeur, Université de La Rochelle <b>Joel BREARD</b> , Professeur, Université du Havres
Examineurs :	<b>François CANSSELL</b> , Professeur, Institut Polytechnique de Bordeaux <b>Pierre D'ANS</b> , Enseignant-chercheur, Université Libre de Bruxelles <b>Isabelle PETIT</b> , Maître de conférence, Université de Nantes
Invité :	<b>Sandy MOISAN</b> , Ingénieur de recherche, IRT Jules Verne
Directeur de Thèse :	<b>Jean-Luc BAILLEUL</b> , Maître de conférence, Université de Nantes
Co-directeur de Thèse :	<b>Jérôme BELLETTRE</b> , Professeur, Université de Nantes
Co-encadrant de Thèse :	<b>Eric LE GAL LA SALLE</b> , Enseignant-chercheur, ICAM Nantes



*Je dédie ces travaux à mes chers parents, à mes frères et soeurs.*

*À Yannick et à Maman Delphine.*

***Gidéon***



## Remerciements

*La thèse est une belle aventure humaine que j'ai eu la chance et le plaisir de vivre. Une aventure dont le succès ne dépend pas uniquement de nous et de nos capacités. Le rôle de l'encadrement et de l'écosystème en général est primordiale. Si je suis allé jusqu'au bout, c'est parce que j'ai eu la chance d'avoir une équipe d'encadrement exceptionnelle. Mes premiers remerciement s'adressent donc tout naturellement à mon directeur de thèse, M. Jean-Luc BAILLEUL, à M. Eric LE GAL LA SALLE et M. Jérôme BELLETTRE. Ils ont fait preuve de patience et d'indulgence à mon égard et ont su s'adapter à ma méthode de travail. J'avais besoin à la fois de beaucoup de liberté dans mes actions et d'un soutien réactif et efficace. Plus que des encadrants, il ont été pour moi des collègues, qui n'ont pas hésité à me motiver et à m'apporter un soutien morale dans les moments difficiles.*

*Que dire de mes collègues de l'ICAM? Dès les premiers instant, j'ai su que cet endroit allait m'offrir un cadre de travail idéal. L'accueil que j'ai reçu était tout simplement exceptionnel. L'ouverture d'esprit de mes collègues et leur tolérance est tout simplement exemplaire. Tous mes collègues, sans exception, ont toujours été patients et réceptifs à mes requêtes. Je remercie tout particulièrement Alex Lejeau, Yoann Etourneau et Isabelle Guyanton, qui se sont toujours rendu disponible et réactifs. Aucune de mes sollicitations n'a jamais été laissée sans réponse. Réactivité, patience, courtoisie, bon état d'esprit, esprit d'entraide, tels sont les valeurs qui définissent pour moi l'ICAM.*

*Je tiens également à remercier l'IRT Jules Verne, pour m'avoir accueilli et donnée la possibilité de réaliser cette thèse. Je particulièrement à remercier André QUINQUIS, ancien Directeur des Équipes de Recherche. Sans sa détermination et sa persévérance à toutes épreuves, cette thèse n'aurait jamais vu le jour. A Sandy MOISAN, Cécile*

---

*RAYMOND-VALOTAIRE et Phillipe LEBOT, merci pour votre soutien et votre implication. Les conseils que vous m'avez prodigué m'ont permis de grandir et de progresser, aussi bien sur le plan professionnel que personnel. Ils m'éclaireront tels des lanternes tout au long de mon parcours. Je n'oublie pas tous mes collègues, Yannick, Khalid, David, Sylvain, Koffi, Paul, Lorenzo, Simon et bien d'autres, sans qui mon séjour à l'IRT n'aurait pas été aussi agréable.*

*Merci à mes collègues du LTN, en particulier Gwenael et Julien, pour leur grande disponibilité et leur efficacité. Ils ont toujours trouver les solutions adaptées pour me permettre de réaliser sereinement mes manip, toujours avec le sourire. Merci également à Brigitte et Christine qui m'ont toujours guidé dans toutes mes démarches administratives. Réactivité, bonne humeur, efficacité, sont pour moi les mots qui les qualifient le mieux. Je n'oublie évidemment pas mes collègues, Aubin, Thomas, Jalal, Ali, David, Maxime, Florient et bien d'autres, avec qui j'ai passé des moments agréables et enrichissants. L'aventure n'aurait pas été pareil sans vous.*

*Je remercie également M. Fabrice MONTEAU et Mme Karine POUPONNEAU, du LABERCA. Ils m'ont accueilli au sein de leur structure et m'ont formé à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.*

*Enfin je n'oublie pas ma famille qui m'a toujours soutenue et encouragé. Je remercie particulièrement ma soeur Duchel et mon frère Henry pour leur soutien sans faille. Ils m'ont aidé de retrouver le sourire dans les moments difficiles. Je tiens également à remercier ma deuxième famille, Yannick et maman Delphine. Ils m'ont recueilli et m'ont apporté une aide inestimable et sans faille lorsque j'étais dans le besoin. Tous on toujours cru en moi et m'ont toujours encouragée. Et bien sûr, je remercie tous mes amis, en particulier Arnold, qui a été ma « famille de substitution » au quotidien.*

## Bibliographie de l'auteur

### Articles de revues internationales

#### Articles publiés :

G. Simenou, E. Le Gal La Salle, J-L. Bailleul, J. Bellettre, "Heat transfer analysis during the hydrothermal degradation of an epoxy resin using Differential Scanning Calorimetry (DSC)", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016

#### Publications à venir :

G. Simenou, E. Le Gal La Salle, J.-L. Bailleul, and J. Bellettre, "Effect of the granulometry on the hydrolysis of carbon fibre reinforced epoxy (CFRE) in high temperature and high pressure water", 2016.

G. Simenou, E. Le Gal La Salle, J-L. Bailleul, J. Bellettre, "Heat transfer analysis during the hydrothermal degradation of an epoxy resin", 2016.

### Articles de conférences internationales

#### Articles publiés :

G. Simenou, E. Le Gal La Salle, J-L. Bailleul, J. Bellettre, "Heat transfer analysis during the hydrothermal degradation of an epoxy resin using Differential Scanning Calorimetry", ICCM20 – 20th International Conference on Composite Materials, 2015.

G. Simenou, E. Le Gal La Salle, J-L. Bailleul, J. Bellettre, "Étude du transfert de chaleur au cours de l'hydrolyse d'une résine époxyde par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)", SFT 2016 – congrès de la Société Française de Thermique, 2016.

G. Simenou, E. Le Gal La Salle, J-L. Bailleul, J. Bellettre, "Kinetic of the hydrolysis of three different carbon fibers reinforced epoxy (CFRE) in high temperature and high pressure water", in ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials, 2016.

G. Simenou, E. Le Gal La Salle, J.-L. Bailleul, and J. Bellettre, "Effect of the granulometry on the hydrolysis of carbon fibre reinforced epoxy (CFRE) in high

---

temperature and high pressure water,” in ECCM17 - 17th European Conference on Composite Materials, 2016.

G. Simenou, E. Le Gal La Salle, J-L. Bailleul, J. Bellettre, “Heat transfer analysis during the hydrothermal degradation of an epoxy resin”, CRETE 2016 – 5th conference on industrial and hazardous waste management, 2016.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Revue bibliographique</b>	<b>7</b>
<b>I.1 Introduction</b>	<b>9</b>
<b>I.2 Généralités sur les matériaux composites à fibres de carbone et à matrice époxyde</b>	<b>11</b>
I.2.1 Composition des matériaux composites . . . . .	11
I.2.2 Structure des matériaux composites . . . . .	13
I.2.3 Méthode de mise en œuvre des composites à fibres de carbone . . . . .	15
<b>I.3 Voies de valorisation des matériaux composites</b>	<b>19</b>
I.3.1 Valorisation par voie mécanique . . . . .	19
I.3.2 Valorisation par traitement thermique . . . . .	20
I.3.3 Conclusion sur les procédés de valorisation . . . . .	34
<b>I.4 Réactifs et systèmes réactifs</b>	<b>37</b>
I.4.1 Matériaux composites à fibres de carbone . . . . .	37
I.4.2 Le solvant : l'eau . . . . .	41
I.4.3 Décomposition hydrothermale des résines époxydes polymérisées . . . . .	54
<b>II Influence des paramètres procédés sur le taux de dégradation de la résine au cours de la solvololyse</b>	<b>73</b>
<b>II.1 Introduction</b>	<b>75</b>
<b>II.2 Matériels et méthodes</b>	<b>79</b>
II.2.1 Systèmes réactifs . . . . .	79
II.2.2 Les dispositifs expérimentaux . . . . .	80

---

II.2.3	Dispositifs de mesures et d'analyses . . . . .	82
II.2.4	Description du mode opératoire des essais . . . . .	83
<b>II.3</b>	<b>Étude de l'effet des paramètres</b>	<b>85</b>
II.3.1	Expérimentations . . . . .	85
II.3.2	Résultats et discussions . . . . .	88
<b>II.4</b>	<b>Étude de l'influence de la granulométrie</b>	<b>105</b>
II.4.1	Effet de la granulométrie sur la dégradation du composite . . . . .	105
II.4.2	Effet de la granulométrie sur la dégradation de la résine seule . . . . .	114
II.4.3	Étapes de la décomposition de la résine . . . . .	120
II.4.4	Conclusion . . . . .	125
<b>II.5</b>	<b>Conclusion de la Partie II</b>	<b>127</b>
<b>III</b>	<b>Étude énergétique du procédé d'hydrolyse</b>	<b>129</b>
<b>III.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>131</b>
<b>III.2</b>	<b>Étude des phénomènes thermiques au cours de l'hydrolyse par DSC</b>	<b>133</b>
III.2.1	Introduction . . . . .	133
III.2.2	Matériels et méthodes . . . . .	133
III.2.3	Expérimentations et modélisation . . . . .	136
III.2.4	Résultats et discussion . . . . .	143
III.2.5	Conclusion sur l'étude énergétique . . . . .	159
<b>III.3</b>	<b>Étude du transfert de chaleur</b>	<b>161</b>
III.3.1	Introduction . . . . .	161
III.3.2	Matériels et méthodes . . . . .	161
III.3.3	Résultats et discussion . . . . .	168
III.3.4	Conclusion . . . . .	180
<b>IV</b>	<b>Étude de la cinétique de dégradation</b>	<b>181</b>
<b>IV.1</b>	<b>Étude de la cinétique globale d'hydrolyse</b>	<b>183</b>
IV.1.1	Introduction . . . . .	183
IV.1.2	Expérimentations . . . . .	183
IV.1.3	Influence du temps et de la température sur la cinétique de dégradation de la résine . . . . .	185
IV.1.4	Modèles cinétiques . . . . .	187

---

IV.1.5	Détermination des grandeurs cinétiques . . . . .	194
IV.1.6	Comparaison entre les valeurs mesurées et les modèles . . . . .	196
IV.1.7	Vérification du modèle cinétique . . . . .	204
IV.1.8	Conclusions . . . . .	207
<b>IV.2</b>	<b>Étude des mécanismes réactionnels</b>	<b>209</b>
IV.2.1	Introduction . . . . .	209
IV.2.2	Matériels et méthode . . . . .	213
IV.2.3	Analyse des produits de dégradation des résines . . . . .	213
IV.2.4	Mécanismes de dégradation de la résine CPP3 . . . . .	218
IV.2.5	Conclusions . . . . .	239
<b>V</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>241</b>
V.1	Conclusion générale	243
V.2	Perspectives	249
	<b>Annexes</b>	<b>251</b>
<b>Annexe A</b>	<b>La méthodologie des Plans d'Expériences (MPE)</b>	<b>253</b>
A.1	La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) . . . . .	254
A.2	Détermination des effets des paramètres . . . . .	256
<b>Annexe B</b>	<b>Étude de l'effet des paramètres lors de l'hydrolyse du composite CPP2</b>	<b>261</b>
<b>Annexe C</b>	<b>Étude de l'effet des paramètres lors de l'hydrolyse du composite CPP1</b>	<b>265</b>
<b>Annexe D</b>	<b>Étude de l'effet des paramètres lors de l'hydrolyse du composite CPNP</b>	<b>267</b>
<b>Annexe E</b>	<b>Étude de l'effet des paramètres lors de l'hydrolyse du composite FDV</b>	<b>269</b>
<b>Annexe F</b>	<b>Étude de la cinétique de diffusion de l'eau dans la résine</b>	<b>271</b>
F.1	Introduction . . . . .	271
F.2	Matériels et méthodes . . . . .	271
F.3	Résultats et discussions . . . . .	273
F.4	Conclusion . . . . .	274

---

Annexe G	Étude de la cinétique globale de dégradation du composite CPP2	277
Annexe H	Étude de la cinétique globale de dégradation du composite CPP1	281
Annexe I	Étude de la cinétique globale de dégradation du composite CPNP	285
Annexe J	Étude de la cinétique globale de dégradation du composite FDV	287
	Références bibliographiques	289

## Liste des figures

I.2.1	Exemples de charges utilisées dans les CMO : (a) microbilles de verre, (b) noir de carbone (c) silice [1]. . . . .	12
I.2.2	Âme en nid d'abeille, utilisée pour renforcer les matériaux composites [2]. . . . .	12
I.2.3	Disposition des fibres [2]. . . . .	13
I.2.4	Exemple de tissus composites [3]. . . . .	14
I.2.5	Exemples de tissus tridimensionnels : (a) tissus triorthogonaux (b) tissus 4D [3]. . . . .	14
I.2.6	Constitution d'un stratifié. . . . .	14
I.2.7	Une structure sandwich et ses éléments constitutants [3]. . . . .	15
I.2.8	Moulage par injection de résine (RTM). . . . .	16
I.2.9	Moulage par injection de résine sous vide assisté (VARTM) . . . . .	16
I.2.10	Exemples de BMC (a), Exemple de SMC (b) [4]. . . . .	17
I.2.11	Moulage par compression [5]. . . . .	17
I.2.12	Moulage par pultrusion. . . . .	17
I.2.13	Moulage par enroulement filamentaire hélicoïdal . . . . .	18
I.3.1	Principe du traitement thermique en four à lit fluidisé [6]. . . . .	22
I.3.2	Représentation schématique du procédé de recyclage [7]. . . . .	33
I.3.3	Étapes du processus de recyclage du liquide issu de la solvolysé des composites [7]. . . . .	34
I.4.1	Étape mettant en jeu la réaction des amines primaires et secondaires par un mécanisme non catalytique [8]. . . . .	38
I.4.2	Étape mettant en jeu la réaction des amines primaires et secondaires par un mécanisme catalytique [8]. . . . .	39
I.4.3	Étapes de fabrication de la fibre de carbone avec précurseur PAN [9].	40
I.4.4	Structures chimiques obtenues après différents traitements thermiques du précurseur PAN [9]. . . . .	41

---

I.4.5	Diagramme P-V-T de l'eau [10] . . . . .	42
I.4.6	Diagramme P-T de l'eau [10]. . . . .	42
I.4.7	Variation de la masse volumique de l'eau en fonction de la température pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [11]. . . . .	43
I.4.8	Variation de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température et pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [11]. . . . .	44
I.4.9	Variation du produit ionique de l'eau en fonction de la température et pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [11]. . . . .	45
I.4.10	Variation de la viscosité de l'eau en fonction de la température et pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [11]. . . . .	46
I.4.11	Variation de la capacité calorifique à taux de remplissage initial constant de l'eau en fonction de la température, courbes en trait plein pour la phase liquide et courbes en trait discontinu pour la phase vapeur [10]. . . . .	47
I.4.12	Variation de la conductivité thermique de l'eau en fonction de la température et pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [11]. . . . .	48
I.4.13	Évolution du flux de chaleur du NIST, pour les taux de remplissage 0.5, 0.6 et 0.8 (axe vertical gauche). Évolution de la pression (NIST) en fonction de la température, pour un taux de remplissage de 0.5 (axe vertical droit). . . . .	50
I.4.14	Évolution de l'énergie interne (Axe vertical gauche) et de la pression (axe vertical droit) en fonction de la température pour $\tau = 0,5$ . . . . .	51
I.4.15	Évolution de la fraction de vapeur du NIST (axe vertical gauche) et évolution de la pression (axe vertical droit) en fonction de la température, pour un $\tau = 0,5$ . . . . .	53
I.4.16	Evolution de la pression d'occurrence de la « chute brutale de la fraction vapeur. . . . .	54
I.4.17	Profil de température dû aux échanges thermiques d'une résine plongée dans un fluide plus chaud. . . . .	56
I.4.18	Schématisation du processus de plastification. . . . .	58
I.4.19	Schématisation successive de la formation de cloques [12]. . . . .	59
I.4.20	Schéma de dégradation proposé par Keenan et al pour une résine époxyde polymérisée avec une amine [13]. . . . .	61
I.4.21	Schéma de dégradation proposé par Patterson-Jones et al [14] pour des résines époxydes polymérisée avec des amines. . . . .	62
I.4.22	Voies de décomposition de deux la résine époxyde dans l'acide nitrique [15, 16]. . . . .	63
I.4.23	Voies de décomposition de la résine époxyde-amine par du diglycyléther [17]. . . . .	64

---

---

I.4.24	Élimination d'eau à partir des groupements alcool secondaire [18] . . .	65
I.4.25	Scission du groupement diaminodiphenylsulfone [18]. . . . .	65
I.4.26	Mécanismes possibles de dégradation des liaisons allyliques [18]. . .	66
I.4.27	Cinétique globale de la solvolysé [19]. . . . .	67
II.2.1	Raccords Swagelok®. . . . .	80
II.2.2	Réacteur de 20 ml instrumenté d'un thermocouple. . . . .	80
II.2.3	Dispositif expérimental. . . . .	81
II.2.4	Dispositif expérimental du réacteur 587 mL - 1 : capteur de pression (0-40 MPa à 0,5 MPa/div), 2 : tête de chauffe, 3 : inducteur, 4 : réacteur, 5 : vannes d'échappement, 6 : centrale de contrôle du chauffage par induction, 7 : horloge, 8 : affichage de la température du flan du réacteur. . . . .	82
II.3.1	Produits de solvolysé du composite CPP3-Essai N°2. . . . .	89
II.3.2	Effet de la température sur la dégradation du composite CPP3. . . .	90
II.3.3	Effet du temps de résidence sur la dégradation du composite CPP3. . .	91
II.3.4	Effet du temps de résidence sur la dégradation du composite CPP3. . .	91
II.3.5	Effet du taux de remplissage sur la dégradation du composite CPP3 à $T_{cons} = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t_r = 34\text{ mn}$ (essais 1 et 3). . . . .	92
II.3.6	Effet du taux de remplissage sur la dégradation du composite CPP3 à $T_{max} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t_r = 34\text{ mn}$ (essais 2 et 4). . . . .	93
II.3.7	Effet du ratio massique sur la dégradation du composite CPP3 à $T_{max} = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t_r = 34\text{ mn}$ . . . . .	94
II.3.8	Effet du ratio massique sur la dégradation du composite CPP3 à $T_{max} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t_r = 34\text{ mn}$ . . . . .	94
II.3.9	Graphique de Pareto des effets des paramètres sur la dégradation du composite CPP3. . . . .	95
II.3.10	Graphique des effets principaux des paramètres sur la dégradation du composite CPP3. . . . .	96
II.3.11	Graphique des interactions des paramètres pour la dégradation du composite CPP3. . . . .	96
II.3.12	Produits de solvolysé du composite CPP2 - Essai N°2. . . . .	98
II.3.13	Produits de solvolysé du composite CPNP. . . . .	101
II.3.14	Produits de solvolysé du composite FDV. . . . .	103
II.4.1	Répartition des échantillons dans le panier. . . . .	107
II.4.2	Principe de l'étude de la granulométrie. . . . .	109
II.4.3	Évolution du taux de dégradation du composite CPP3 en fonction du rapport <i>surface/volume</i> . . . . .	110

---

---

II.4.4	Évolution du taux de dégradation du composite CPP2 en fonction du rapport <i>surface/volume</i> . . . . .	110
II.4.5	Évolution du taux de dégradation du composite CPP3 en fonction du rapport <i>surface/volume</i> - Influence du sens de la découpe. . . . .	111
II.4.6	Évolution du taux de dégradation du composite CPP2 en fonction du rapport <i>surface/volume</i> - Influence du sens de la découpe. . . . .	112
II.4.7	Évolution du taux de dégradation du composite CPP3 en fonction du rapport <i>surface/volume</i> - Influence du changement d'échelle. . . . .	113
II.4.8	Évolution du taux de dégradation du composite CPP2 en fonction du rapport <i>surface/volume</i> - Influence du changement d'échelle. . . . .	113
II.4.9	Échantillons de résine avant solvolysé. . . . .	115
II.4.10	Image des échantillons de résine après hydrolyse partielle. . . . .	116
II.4.11	Évolution du taux de dégradation en fonction du rapport <i>surface/volume</i> . . . . .	117
II.4.12	Découpe de l'échantillon 55 x 25 x 10 après solvolysé. . . . .	118
II.4.13	Comparaison des spectres infrarouges de l'échantillon 43 x 19 x 12 avant et après solvolysé. . . . .	118
II.4.14	Composition des surfaces extérieures et intérieures de la résine après hydrolyse. . . . .	119
II.4.15	Découpe des échantillons de résine avant solvolysé. . . . .	120
II.4.16	Échantillon 18 x 9 x 9 après solvolysé à 320 °C pendant 5 min. . . . .	121
II.4.17	Échantillons 18 x 9 x 3 (x3) après solvolysé à 320 °C pendant 5 min. . . . .	121
II.4.18	Échantillon 18 x 9 x 9 après solvolysé à 320 °C pendant 15 min. . . . .	122
II.4.19	Échantillon 18 x 9 x 9 après solvolysé à 320 °C pendant 25 min. . . . .	123
II.4.20	Échantillon 18 x 9 x 9 après solvolysé à 320 °C pendant 35 min. . . . .	123
II.4.21	Échantillons 18 x 9 x 3 (x3) après solvolysé à 320 °C pendant 35 min. . . . .	124
II.4.22	Échantillon 18 x 9 x 9 après solvolysé à 320 °C pendant 45 min. . . . .	124
II.4.23	Échantillons 18 x 9 x 3 (x3) après solvolysé à 320 °C pendant 45 min. . . . .	125
III.2.1	Schéma de principe d'un appareil de DSC à flux de chaleur [20]. . . . .	134
III.2.2	Appareil DSC6 de la marque Perkin Elmer. . . . .	135
III.2.3	Coupelle DSC haute pression Perkins Elmer. . . . .	135
III.2.4	Joints DSC haute pression. . . . .	135
III.2.5	Coupelle DSC haute pression. . . . .	136
III.2.6	Géométrie modélisée. . . . .	138
III.2.7	Conditions aux limites. . . . .	138
III.2.8	Profil des cycles thermiques appliqués en DSC. . . . .	140
III.2.9	Intérieur des creusets DSC réutilisables à différent instant. . . . .	143
III.2.10	Profil de température après 5 minutes à 370°C. . . . .	144
III.2.11	Température en fonction du temps - Influence de la RTC. . . . .	145

---

---

III.2.12 Écart de température à la consigne pour 2 valeurs de RTC, en fonction du temps. . . . .	145
III.2.13 Écart de température dans la zone du fluide. . . . .	146
III.2.14 Régularité des mesures. . . . .	148
III.2.15 Répétabilité des mesures après changement de creuset. . . . .	149
III.2.16 Répétabilité des mesures d'un même creuset sur cycles ininterrompus. . . . .	149
III.2.17 Régularité des mesures. . . . .	150
III.2.18 Répétabilité des mesures en cycles interrompus. . . . .	151
III.2.19 Répétabilité des mesures en cycles ininterrompus. . . . .	152
III.2.20 Comparaison du flux expérimental et du flux du NIST en fonction de la température de consigne, pour $\tau = 0,5, \beta = 2 \text{ } ^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}, m_{eau} = 10,2 \text{ mg}$ . . . . .	153
III.2.21 Effet du taux de remplissage sur l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température de consigne. . . . .	154
III.2.22 Effet de la masse de résine dans la configuration 3. . . . .	156
III.2.23 Répétabilité des mesures en cycles ininterrompus. . . . .	157
III.2.24 Répétabilité des mesures en cycles ininterrompus. . . . .	158
III.2.25 Effet de la masse de résine dans la configuration 4. . . . .	159
III.3.1 Raccords Swagelok®. . . . .	162
III.3.2 Joint Inox revêtu argent. . . . .	162
III.3.3 Instrumentation du corps du réacteur. . . . .	163
III.3.4 Représentation schématique d'un thermocouple intégré à la résine. . . . .	164
III.3.5 Instrumentation de la résine. . . . .	165
III.3.6 Dispositif expérimental pour l'étude de la diffusion de la chaleur dans la résine. . . . .	166
III.3.7 Positionnement des thermocouples dans le dispositif d'étude de la diffusion de la chaleur dans la résine. . . . .	167
III.3.8 Cycle de température du bain de sel. . . . .	168
III.3.9 Évolution des températures des différents thermocouples. . . . .	169
III.3.10 Évolution des températures des différents thermocouples dans les phases 1 et 2. . . . .	170
III.3.11 Évolution des températures des différents thermocouples dans la phase 3. . . . .	173
III.3.12 Évolution des températures des différents thermocouples dans la phase 4. . . . .	174
III.3.13 Évolution des températures des différents thermocouples dans la phase 5. . . . .	175
III.3.14 Évolution des températures des différents thermocouples dans la phase 6. . . . .	178

---

---

III.3.15	Compagrason des évolutions des températures des différents thermocouples dans les phase 3 (a) et phase 6 (b). . . . .	179
IV.1.1	Cinétique de dégradation de la résine dans le composite CPP3. . . . .	186
IV.1.2	Représentation graphique du modèle « logistic ». . . . .	194
IV.1.3	Logarithme népérien de K en fonction de l'inverse de la température. . . . .	195
IV.1.4	Comparaison entre l'observation et la prédiction des polynômes 1 et 2. . . . .	197
IV.1.5	Comparaison entre l'observation et la prédiction du modèle du modèle d'Avrami-Erofeev. . . . .	197
IV.1.6	Évaluation de l'efficacité de la prédiction du modèle du modèle d'Avrami-Erofeev. . . . .	198
IV.1.7	Comparaison entre l'observation et la prédiction du modèle du modèle de Prout-Tompkins. . . . .	199
IV.1.8	Comparaison entre l'observation et la prédiction du modèle du modèle « logistic ». . . . .	200
IV.1.9	Évaluation de l'efficacité de la prédiction du modèle du modèle « logistic ». . . . .	201
IV.1.10	Evalution des temps de dégradation caractéristiques en fonction du matériau traité (déterminé par le modèle « logistic »). . . . .	203
IV.2.1	Diagramme de potentiel thermodynamique pour une réaction à une étape. . . . .	210
IV.2.2	Énergie de dissociation des liaisons répertoriées par Yu-Ran [21]. . . . .	212
IV.2.3	Chromatogramme des produits de la phase organique extraite dans le dichlorométhane. . . . .	214
IV.2.4	Chromatogramme de la phase organique diluée dans l'eau. . . . .	214
IV.2.5	Produits d'hydrolyse du composite CPP3 identifiés dans la phase organique extraite dans du dichlorométhane. . . . .	216
IV.2.6	Produits d'hydrolyse du composite CPP3 identifiés dans la phase organique diluée dans l'eau. . . . .	217
IV.2.7	Profil énergétique des espèces radicalaires. . . . .	219
IV.2.8	Vision macroscopique de la dégradation [22]. . . . .	220
IV.2.9	Composition initiale de la résine non polymérisée. . . . .	221
IV.2.10	Représentation de la structure chimique de la résine polymérisée. . . . .	221
IV.2.11	Représentation des différents fragments de la résine. . . . .	222
IV.2.12	Représentations simplifiées de la structure chimique de la résine. . . . .	223
IV.2.13	Formation des liaisons hydrogène dans le réseau polymère. . . . .	224
IV.2.14	Réaction de déshydratation de la résine CPP3. . . . .	224
IV.2.15	Énergies de dissociation des liaisons du composé 1, issu de la déshydratation du fragment A [21]. . . . .	225

---

---

IV.2.16	Proposition de mécanisme de formation des produits faisant intervenir une étape de réaction intramoléculaire. . . . .	227
IV.2.17	Proposition de mécanisme de formation des produits ne faisant intervenir que des ruptures de liaison et des réactions intermoléculaires-partie 1 . . . . .	229
IV.2.18	Proposition de mécanisme de formation des produits ne faisant intervenir que des ruptures de liaison et des réactions intermoléculaires-partie 2. . . . .	230
IV.2.19	Proposition de mécanisme de formation des produits ne faisant intervenir que des ruptures de liaison et des réactions intermoléculaires-partie 3. . . . .	231
IV.2.20	Proposition de mécanisme de formation des produits ne faisant intervenir que des ruptures de liaison et des réactions intermoléculaires-partie 4. . . . .	232
IV.2.21	Répartitions des produits de dégradation en fonction de leur fragment d'origine. . . . .	234
IV.2.22	Proposition de réactions de recombinaison [23]. . . . .	235
IV.2.23	Proposition de formation du résidu carboné [23]. . . . .	235
IV.2.24	Séquence d'apparition des produits [23]. . . . .	237
IV.2.25	Type de liaisons rompues en fonction de l'avancement de la dégradation. . . . .	238
A.1	Exemple de plan composite centré pour 3 facteurs. . . . .	255
A.2	Interaction de type 1 [24]. . . . .	258
A.3	Interaction de type 2 [24]. . . . .	258
A.4	Interaction de type 3 [24]. . . . .	258
B.1	Graphique Pareto des effets des paramètres sur la dégradation du composite CPP2. . . . .	262
B.2	Graphique des effets principaux des paramètres sur la dégradation du composite CPP2. . . . .	263
B.3	Graphique des interactions des paramètres pour la dégradation du composite CPP2. . . . .	263
C.1	Graphique Pareto des effets des paramètres sur la dégradation du composite CPP1. . . . .	265
C.2	Graphique des effets principaux des paramètres sur la dégradation du composite CPP1. . . . .	266
D.1	Graphique Pareto des effets des paramètres sur la dégradation du composite CPNP. . . . .	267

---

---

D.2	Graphique des interactions des paramètres pour la dégradation du composite CPNP. . . . .	268
E.1	Graphique Pareto des effets des paramètres sur la dégradation du composite FDV . . . . .	269
F.1	Représentation de la structure interne de la résine après absorption d'eau [12]. . . . .	271
F.2	Cinétique de diffusion de l'eau dans la résine CPP3 par à 250°C. . .	273
F.3	Cinétique de diffusion de l'eau dans la résine CPP3 par à 280°C. . .	274
G.1	Cinétique de dégradation de la résine dans le composite CPP2. . . .	278
H.1	Cinétique de dégradation de la résine dans le composite CPP1. . . .	282
I.1	Cinétique de dégradation de la résine dans le composite CPNP. . . .	286
J.1	Cinétique de dégradation de la résine dans le composite FDV. . . .	288

## Liste des tableaux

I.3.1	Avantages et Inconvénients des méthodes de recyclage des composites à fibres de carbone. . . . .	35
II.2.1	Composition des matériaux composites étudiés. . . . .	79
II.2.2	Dimensions du réacteur. . . . .	81
II.3.1	Plan d'expérience CPP3 : Facteurs étudiés. . . . .	86
II.3.2	Plan d'expérience pour l'étude de l'influence des paramètres sur la dégradation du composite CPP3. . . . .	87
II.4.1	Récapitulatif des essais de l'étude de la granulométrie. . . . .	108
III.2.1	Récapitulatif des essais préliminaires. . . . .	137
III.2.2	Récapitulatif des essais DSC. . . . .	142
III.3.1	Dimensions du corps connecteur. . . . .	162
III.3.2	Dimensions des bouchons. . . . .	162
III.3.3	Dimensions des joints. . . . .	162
III.3.4	Caractéristiques des thermocouples $T_{RS1}$ , $T_{RS2}$ et $T_{RS3}$ . . . . .	165
III.3.5	Caractéristiques de courbes d'évolution des températures à $250^{\circ}C$ . . .	173
III.3.6	Caractéristiques de courbes d'évolution des températures à $330^{\circ}C$ . . .	179
IV.1.1	Récapitulatif des essais de l'étude de la cinétique globale de la dégradation du composite CPP3. . . . .	184
IV.1.2	Modèles de cinétique en phase solide couramment utilisés [25]. . . . .	188
IV.1.3	Hypothèses des modèles d'Avrami-Erofeev et de Prout-Tompkins. . .	191
IV.1.4	Valeurs de la constante cinétique pour le composite CPP3. . . . .	194
IV.1.5	Valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré exponentiel d'Arrhénius. . . . .	195
IV.1.6	Grandeurs cinétiques du modèle « logistic » pour le composite CPP3.	196
IV.1.7	Valeurs du coefficient de corrélation. . . . .	202

---

IV.1.8	Temps de dégradation caractéristiques en fonction du matériau traité (déterminé par le modèle « logistic »).	203
IV.1.9	Expériences réalisées pour la vérification du modèle cinétique d'Avrami Erofeev d'ordre 3 pour le composite CPP2.	206
IV.1.10	Expériences réalisées pour la vérification du modèle cinétique d'Avrami Erofeev d'ordre 3 pour le composite CPP3.	206
A.1	Exemple d'un Plan Composite Centré à 4 facteurs.	256
B.1	Plan d'expérience de l'étude de l'effet des paramètres sur le composite CPP2.	261
C.1	Plan d'expérience de l'étude de l'effet des paramètres sur le composite CPP1.	265
D.1	Plan d'expérience de l'étude de l'effet des paramètres sur le composite CPNP.	267
E.1	Plan d'expérience de l'étude de l'effet des paramètres sur le composite FDV.	269
F.1	Étude de la cinétique de diffusion de l'eau dans la résine CPP3 à 250°C.	272
F.2	Étude de la cinétique de diffusion de l'eau dans la résine CPP3 à 280°C.	273
G.1	Plan d'expérience pour l'étude de la cinétique globale de l'hydrolyse du composite CPP2.	277
G.2	Coefficient de régression linéaire des différents modèles pour le composite CPP2.	278
G.3	Constantes de vitesse de réaction du modèle AE3 à différentes températures pour le composite CPP2.	279
G.4	Constantes cinétiques du modèle AE3 déterminées pour le composite CPP2.	279
G.5	Constantes du modèle « logistic » à différentes températures pour le composite CPP2.	279
H.1	Plan d'expérience pour l'étude de la cinétique globale de l'hydrolyse du composite CPP1.	281
H.2	Coefficient de régression linéaire des différents modèles pour le composite CPP1.	282
H.3	Constantes de vitesse de réaction du modèle AE3 à différentes températures pour le composite CPP1.	282
H.4	Constantes cinétiques du modèle AE3 déterminées pour le composite CPP1.	283

---

---

H.5	Constantes du modèle « logistic » à différentes températures pour le composite CPP1. . . . .	283
I.1	Plan d'expérience pour l'étude de la cinétique globale de l'hydrolyse du composite CPNP. . . . .	285
I.2	Coefficient de régression linéaire des différents modèles pour le composite CPNP. . . . .	286
J.1	Plan d'expérience pour l'étude de la cinétique globale de l'hydrolyse du composite FDV . . . . .	287
J.2	Coefficient de régression linéaire des différents modèles pour le composite FDV. . . . .	288



---

# Introduction générale

---



---

Le développement durable est devenu un enjeu stratégique. Il touche de façon directe les matériaux composites, que ce soit du point de vue des émissions de CO<sub>2</sub>, de la consommation d'énergie, de la consommation de matières premières et de l'accès à leur ressource, ou de la génération et gestion des déchets. Depuis plusieurs années, l'industrie aéronautique utilise les matériaux composites de haute performance, pour la fabrication de pièces de structures, du fait de leur légèreté, de leur longévité et de leur flexibilité. Ces matériaux sont pour la plupart constitués de fibres de carbone et de résine époxyde. Leur production est en forte croissance. Estimée à 46 000 t/an en 2013 [26], elle devrait augmenter de 20%/an dans les prochaines années [27]. Cependant, la production de ces matériaux génère des déchets. Ces déchets sont de deux types : les déchets de production et les déchets de fin de vie. Les déchets de production sont générés lors de la mise en œuvre des composites et représentent en moyenne 5% du poids total des déchets générés. Les structures conçues à partir de matériaux composites ont une durée d'utilisation limitée, généralement comprise entre 20 et 30 ans [28]. Lorsque ces matériaux ont atteint leur durée limite d'utilisation, ils sont considérés comme des « déchets de fin de vie ». La demande mondiale en matériaux composites étant en constante augmentation, la quantité de déchets est de plus en plus importante.

Actuellement, la plupart des déchets composites sont mis en ISDD (Installation de Stockage de Déchets Dangereux). Cette solution n'est pas pérenne et se heurte à plusieurs difficultés :

- environnementales, liés à la nature des composés utilisés pour la fabrication de ces matériaux ;
- législatives, liés aux directives Européennes (directives 2008/98/UE), qui restreignent fortement la mise en décharge des déchets composites ;
- économiques, liés à l'augmentation du coût de la mise en décharge.

Il existe donc un réel besoin de développer une filière de traitement et/ou de recyclage des déchets de matériaux composites.

La mise en place de cette filière nécessite d'agir à plusieurs niveaux :

- la collecte et le tri des déchets. Les déchets sont collectés et triés au moins par nature de résine ;
- le procédé de recyclage. Les déchets subissent un procédé de transformation, en vue d'une valorisation matière ou énergétique. On distingue deux grands aspects : l'aspect conception du procédé, qui consiste en la conception et mise au point des installations des procédés et l'aspect fonctionnement du procédé, qui consiste en la détermination des paramètres de contrôle des procédés et en l'optimisation de ceux-ci.
- la réutilisation des produits issus du recyclage. Les produits de transformation trouvent un nouvel usage.

Nous nous intéressons ici aux procédés de recyclage, et plus précisément à l'aspect

---

fonctionnement du procédé.

D'une manière générale, deux grandes familles de procédés de traitement des déchets composites à fibres de carbone et à matrice époxyde peuvent être distinguées [6] :

- les procédés mécaniques, tels que le broyage. La matière du déchet est réintégrée, sans destruction de sa structure chimique, dans la production d'un nouvel objet (valorisation matière) ;
- les procédés thermiques, tels que la solvololyse, la pyrolyse, la vapo-thermolyse et le procédé à lit fluidisé. La matière du déchet est transformée en résidus pouvant être utilisés comme matériaux à des fins diverses (valorisation matière) et/ou dans certains cas, en énergie thermique (valorisation énergétique).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons uniquement au procédé de solvololyse dans l'eau à haute température et haute pression. Bien qu'il ait fait l'objet de nombreuses études à l'échelle du laboratoire [10,18,19,29–32], il existe encore des voies d'améliorations pour qu'il soit optimisé. Les verrous que nous avons identifiés sont :

- l'identification des mécanismes de dégradation, en fonction des conditions opératoires pour établir des tendances entre la résine et les molécules résultantes du traitement. Cette étape est nécessaire pour la valorisation éventuelle des résidus liquides.
- la compréhension des couplages diffusion du solvant/processus de dégradations et diffusion de la chaleur/processus de dégradation entrant en jeu afin d'accéder à l'optimisation de ce procédé d'un point de vue « attaque chimique » afin d'optimiser les temps de cycle.
- l'établissement de conditions optimales, permettant d'obtenir les fibres les moins dégradées possible, en vue de leur réutilisation, se pour chaque type de déchets.
- le manque de connaissance des impacts environnementaux associés au recyclage des matériaux composites par solvololyse.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet PARCCA (Procédé Avancé de Recyclage de Composites à fibres de CARbone), qui est mené sous la responsabilité de l'IRT Jules Verne. Il fait intervenir de nombreux partenaires industriels (Airbus Operations, VERI, OMEGA SYSTEMES, SACMO) et deux partenaires académiques (Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, ICAM de Nantes). À travers l'investigation des procédés de solvololyse, nous avons pour objectifs de lever des verrous scientifiques et de proposer des solutions technologiques, permettant le recyclage des matériaux composites par ce procédé.

Nous nous intéresserons à l'aspect étude du procédé de recyclage, plus précisément à l'aspect génie chimique. Le fil conducteur de notre travail tout au long de cette thèse sera la compréhension des phénomènes physico-chimiques et thermiques conduisant à la dégradation du composite. Afin de répondre le plus efficacement possible aux problématiques identifiées, notre travail a été organisé en trois grandes parties. Nous

---

allons donc dans un premier temps étudier l'influence des paramètres du procédé sur la dégradation des composites. Cette première étape est très importante, car elle donne les clés du contrôle du procédé et est indispensable pour la suite de notre travail. Nous réaliserons ensuite une étude de la cinétique de dégradation. Cette étude va permettre de franchir une étape en terme de contrôle, de maîtrise et d'efficacité du procédé. Enfin, l'étude énergétique va apporter des réponses en terme d'échanges thermiques au cours du procédé. Cet aspect est également très important, car il peut avoir des implications en terme de coût énergétique du procédé. Cette étude sera réalisée sur 5 déchets composites, à fibre de carbone et à matrice époxyde. Ils ont été choisis par les partenaires du projet PARCCA :

- CPP1 : tissu complexe issu de chutes de production + résine 1 ;
- CPP2 : polymérisé résine 2 issu de chutes de production ;
- CPP3 : polymérisé résine 3 issu de chutes de production ;
- CPNP : non polymérisé résine 2, issu de chutes de production ;
- FDV : fin de vie + résine 4.

Ce manuscrit est organisé en 4 grandes parties. La première présente une étude approfondie de la littérature sur l'ensemble des procédés de recyclage, en particulier celui de la solvolysé. Cette étude a permis de déterminer les paramètres influents de notre procédé. Elle a également permis de définir des intervalles de valeurs de ces paramètres, adaptés aux matériaux traités.

La partie II présente une étude de l'effet des paramètres sur la dégradation des 5 composites présentés plus haut. En plus des paramètres qui sont couramment étudiés dans la littérature, nous étudions l'effet de la granulométrie des échantillons. Son influence n'a pour l'instant pas été mis en évidence. Afin de réduire le nombre d'essais nécessaire à la réalisation de notre étude sur l'ensemble des 5 composites et de faciliter la compréhension des résultats, nous utilisons la méthodologie des plans d'expériences.

En Annexe de cette partie, nous présentons une étude de la cinétique de diffusion de l'eau dans la résine 3.

Dans la Partie III, nous présentons une étude en deux Chapitres des échanges énergétique au cours du procédé de solvolysé de la résine 3. Dans le premier chapitre, nous utilisons la méthode de calorimétrie différentielle à balayage pour déterminer les « phases thermiques » de la solvolysé de la résine 3, dans les conditions qui ont été identifiées grâce à l'étude de la bibliographie. Dans le second chapitre, nous présentons une étude de la diffusion de chaleur dans la résine 3 au cours de la solvolysé.

La quatrième partie regroupe une étude de la cinétique de dégradation en masse des 5 composites et une étude des mécanismes réactionnels de dégradation de la résine 3. Dans l'étude de la cinétique de dégradation en masse, plusieurs modèles cinétiques de la littérature sont comparés afin de trouver celui qui est le plus efficace pour prédire nos résultats expérimentaux. Dans l'étude des mécanismes de dégradation, nous réalisons

---

dans un premier temps une analyse de la composition chimique de la phase aqueuse de la solvolysé, puis en nous inspirant à la fois des travaux de la littérature et surtout des résultats obtenus tout au long de nos travaux, nous proposons des chemins réactionnels permettant d'expliquer la formation des composés identifiés.

---

# Revue bibliographique

---



Les matériaux composites sont amplement utilisés dans les industries de pointe (aérospatiale, navale, automobile, énergie) du fait de leur légèreté, de leur longévité et de leur flexibilité. Cependant, la production de ces matériaux génère des déchets qui sont pour la plupart stockés dans des Installation de Stockage de Déchets Dangereux (ISDD). Ces déchets sont de deux types : les déchets de production et les déchets de fin de vie. Les déchets de production sont générés lors de la mise en œuvre des composites et peuvent représenter jusqu'à 5% du poids total des déchets générés. Les structures conçues à partir de matériaux composites ont une durée d'utilisation limitée. Lorsque ces matériaux ont atteint leur durée d'utilisation, ils sont considérés comme des déchets, c'est ce que l'on appelle déchets de fin de vie. La demande mondiale en matériaux composites étant en constante augmentation, la quantité de déchets est de plus en plus importante. Il est difficile de trouver des chiffres récents sur la production de déchets composites. Cependant, Frédéric Ruch [33] estime dans un rapport datant de 2011 que la production Européenne de déchets composites devrait atteindre 300 000 tonnes en 2015 [33]. La mise en ISDD de ces matériaux n'est pas une solution satisfaisante, pour plusieurs raisons :

- l'impact environnemental : la quantité croissante de composites produits soulève des inquiétudes, sur la gestion des déchets et sur leur impact sur l'environnement [34].
- la législation : le contrôle des déchets composites a fait l'objet de deux directives Européennes (2002/96/CE ; 2000/53/EC). Ces directives classent les matériaux composites comme déchets dangereux et limitent fortement leur mise en ISDD. Elles prévoient que la responsabilité de l'élimination des composites en fin de vie soit à terme imputée aux fabricants des pièces composites [35, 36].
- le coût financier et énergétique de production : le coût des fibres de carbone vierges est très élevé, de 12 €/kg et à plus de 70 €/kg [27], selon leur qualité. De plus, le coût énergétique lors de la mise en œuvre des composites est élevé. Il peut atteindre 165 kWh/kg [37].
- la gestion des ressources : la demande en fibres de carbone vierges dépasse

---

généralement l'offre [34]. La réutilisation des fibres et des produits de décomposition de la résine permettrait de combler tout ou une partie de cet écart. Ces contraintes environnementales, économiques et législatives ont poussé les acteurs de la filière matériaux à développer des solutions pour la valorisation des déchets composites. Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord, les matériaux composites dans leur ensemble, leurs compositions, ainsi que leur mode de mise en œuvre. Ensuite, nous présenterons les procédés de recyclage des composites et nous nous attarderons sur le procédé de solvololyse. Enfin, nous présenterons les matériaux et le solvant qui feront l'objet de notre étude. Nous nous attarderons sur leurs propriétés et leur réactivité.

## Généralités sur les matériaux composites à fibres de carbone et à matrice époxyde

### I.2.1 Composition des matériaux composites

Un matériau composite est un assemblage de plusieurs matériaux non miscibles, ayant de bonnes propriétés d'adhésion [11, 38], dans le but d'obtenir un matériau avec des propriétés nouvelles ou améliorées, comparativement aux matériaux pris individuellement. Cependant, cette définition reste beaucoup trop large, car elle peut désigner un grand nombre de matériaux naturels et artificiels. Une définition plus spécifique décrit les matériaux composites, comme étant des matériaux composés d'une matrice, de renforts, et souvent de charges et/ou d'additifs et d'âmes.

#### I.2.1.1 Le rôle de la matrice

La matrice joue plusieurs rôles :

- assurer la cohésion des renforts [2, 39]
- protéger les renforts avant, pendant et après la préparation du composite, vis-à-vis des diverses conditions environnementales.
- répartir et transmettre les contraintes [38]
- faciliter la mise en forme du matériau [39]
- déterminer les caractéristiques chimiques et électriques du matériau composite [39]

#### I.2.1.2 Le rôle des fibres de carbone

Les renforts constituent l'ossature des matériaux composites. Ils peuvent être, sous forme de fibres ou d'agrégats [38]. Ce sont eux qui déterminent les propriétés physiques du matériau composite [39].

### I.2.1.3 Le rôle des charges

Ce sont, des éléments minéraux (carbonate de calcium, silice ...), métalliques (aluminium, fer, argent ...) [40] ou organiques (végétaux ou synthétique) [1], que l'on ajoute à la résine, pour donner au matériau des propriétés particulières, telles que, l'amélioration de l'aspect de surface, l'amélioration du comportement rhéologique ou la réduction de l'absorption d'eau [38] (Figure I.2.1). Elles peuvent également modifier les propriétés du matériau, telles que la conductivité électrique [40].



Figure I.2.1 – Exemples de charges utilisées dans les CMO : (a) microbilles de verre, (b) noir de carbone (c) silice [1].

### I.2.1.4 Le rôle des additifs

Lorsqu'ils sont ajoutés à la résine, ils permettent d'assurer une adhésion suffisante entre les renforts et la matrice [1, 41]. Ils servent également à modifier l'aspect ou les caractéristiques du matériau composite [41].

### I.2.1.5 Le rôle des âmes

Les âmes (Figure I.2.2) sont des structures utilisées pour renforcer la rigidité, la tenue au feu, la tenue en température, l'isolation thermique et les performances acoustiques des matériaux [2]. Elles peuvent être, soit de porosités ouvertes (nid d'abeille, ondulé...), soit de porosité closes (mousse, balsa...) [2].

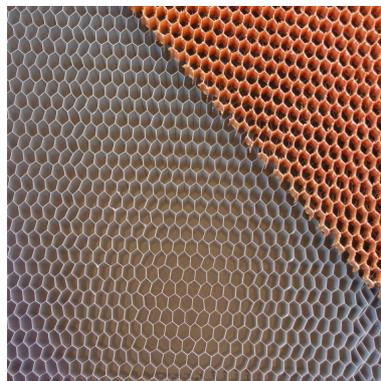


Figure I.2.2 – Âme en nid d'abeille, utilisée pour renforcer les matériaux composites [2].

## I.2.2 Structure des matériaux composites

Les composites à fibres courtes ont généralement une structure simple, qui peut se résumer en une simple "matrice chargée" [3]. Les composites à fibres longues ont quant à eux, souvent des structures plus complexes. On distingue le plus souvent : les composites tissés, les composites stratifiés et les composites sandwich.

### I.2.2.1 Disposition des fibres

Les matériaux composites sont en général constitués de couches de fibres et de matrice empilées [39]. Cet empilement peut se faire dans plusieurs directions, et selon plusieurs orientations (Figure I.2.3). En effet, il existe plusieurs types de renforcements :

- renforcement unidirectionnel : les fibres sont disposées parallèlement les unes par rapport aux autres [3]. Elles peuvent être reliées (nappes) ou non (roving).
- renforcement multidirectionnel : les fibres sont disposées selon un angle prédéfini (tissés ou tressés).
- renforcement aléatoire : les fibres sont soit coupées et broyées sans arrangement particulier, soit agglomérées par un liant, pour former un mat à fibres courtes ou continues [41].

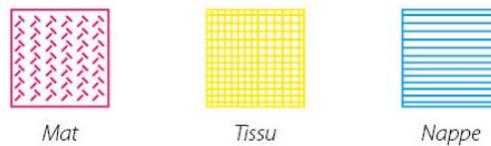


Figure I.2.3 – Disposition des fibres [2].

### I.2.2.2 Les composites tissés

Pour concevoir ce type de composite, les fibres sont préalablement tissées ou alignées, en câbles de plusieurs milliers de fibres, appelés "mèches". Les mèches sont ensuite tissées puis imprégnées de la résine (Figure I.2.4). Le tissu ainsi obtenu est un tissu plan qui ne comporte qu'une seule couche. L'épaisseur de la pièce est obtenue, en cousant plusieurs couches entre elles ou encore, en les empilant pour former un stratifié [3]. D'autres structures, de fabrication plus complexe, permettent de réaliser directement des pièces d'épaisseurs variables : ce sont des tissus "tridimensionnels" (Figure I.2.5), qui possèdent des mèches dans les trois directions de l'espace [3].



Figure I.2.4 – Exemple de tissus composites [3].

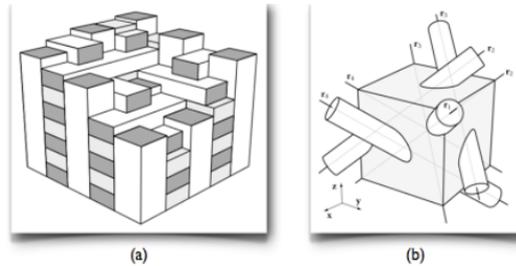


Figure I.2.5 – Exemples de tissus tridimensionnels : (a) tissus triorthogonaux (b) tissus 4D [3].

### I.2.2.3 Les composites stratifiés

Les stratifiés sont constitués, de couches successives fines de renfort appelées "plis" [3]. Les plis sont liés entre eux, par une résine [3]. L'orientation des fibres peut être différente d'un pli à l'autre.

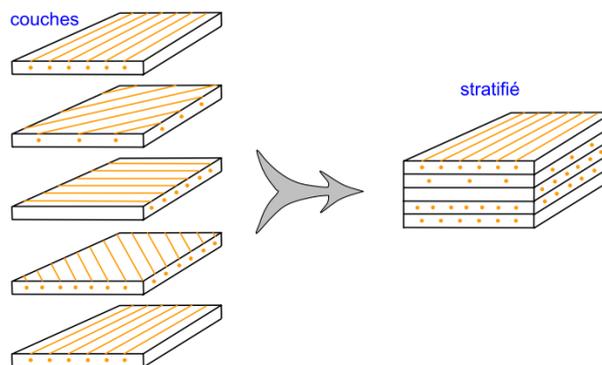


Figure I.2.6 – Constitution d'un stratifié.

### I.2.2.4 Les composites sandwich

Les composites sandwich (Figure I.2.7) sont constitués, d'une âme épaisse et légère [3]. Les âmes peuvent être pleines (en mousse ou en balsa) ou creuses (en nid d'abeille ou ondulée). L'âme est intercalée entre deux peaux généralement stratifiées [3, 38].



Figure I.2.7 – Une structure sandwich et ses éléments constitutifs [3].

Cette multitude d'arrangements disponibles pour les matériaux composites leur confère de nombreux avantages. En effet :

- les propriétés des composites ne sont pas les mêmes dans toutes les directions. Elles dépendent de la disposition des fibres et des matrices les unes par rapport aux autres.
- les propriétés physiques d'un composite peuvent être modifiées, renforcées dans une ou plusieurs directions, afin de l'adapter à une utilisation ou à une contrainte donnée.
- l'on peut modifier une des propriétés d'un composite sans toutefois affecter les autres [39].

### I.2.3 Méthode de mise en œuvre des composites à fibres de carbone

Nous nous intéressons ici aux composites à fibres de carbone, car ce sont eux qui feront l'objet de notre étude. Il existe de nombreuses techniques de mise en œuvre des matériaux composites à fibres de carbone. Les techniques les plus largement utilisées peuvent être classées en deux groupes :

- le moulage par injection et le moulage par compression [5, 42].
- l'enroulement filamentaire et le moulage par pultrusion [42]

#### I.2.3.1 Moulage par injection de résine (RTM)

Le procédé RTM est un procédé de moulage à basse pression. Le dispositif est constitué d'un contre-moule et d'un moule très rigide et fermé, dans lequel des renforts ont préalablement été introduits. La résine est injectée à l'intérieur du moule pour imprégner les renforts. Une fois les renforts imprégnés, une pression est appliquée, si nécessaire, pour éviter le phénomène de retrait (Figure I.2.8) [42, 43].

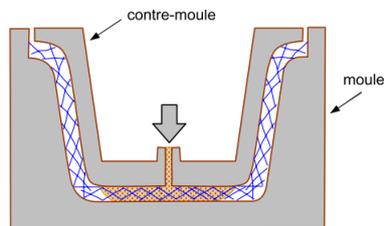


Figure I.2.8 – Moulage par injection de résine (RTM).

### I.2.3.2 Moulage par injection de résine sous vide (VARTM)

Ce procédé est un dérivé du procédé RTM [5], avec mise sous vide de la cavité moulante. Après injection de la résine, un contre-moule poreux recouvert d'une membrane assurant l'étanchéité est emboîté au moule. Le vide est créé par une pompe qui extrait l'air de la résine et l'évacue à travers le contre-moule poreux (Figure I.2.9).

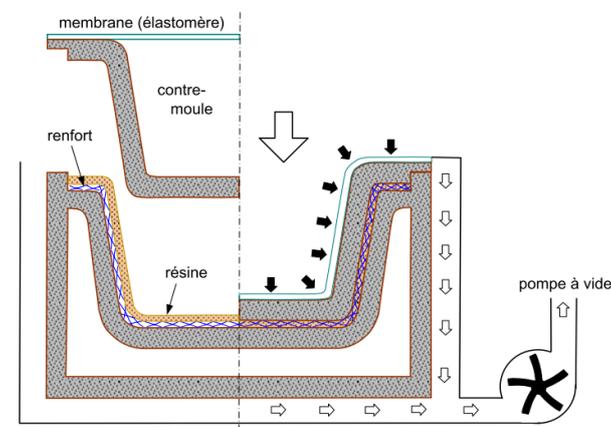


Figure I.2.9 – Moulage par injection de résine sous vide assisté (VARTM)

### I.2.3.3 Moulage par compression

Le dispositif est constitué d'un ensemble moule/contre-moule. Des fibres pré-imprégnées sont déposées dans le moule. Ces pré-imprégnés peuvent être des "sheet molding compound" (SMC) ou des "bulk molding compound" (BMC). Ils sont fabriqués en mélangeant des renforts courts avec de la résine. Les BMCs sont sous forme de pâtes, alors que les SMCs sont sous forme de feuilles (Figure I.2.10). L'ensemble moule/contre-moule est refermé et une pression est appliquée (avec ou sans chauffage), pendant la polymérisation.

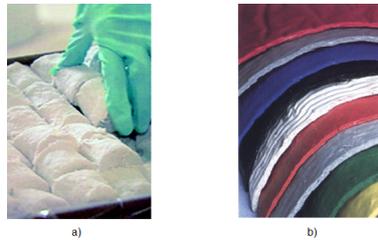


Figure I.2.10 – Exemples de BMC (a), Exemple de SMC (b) [4].

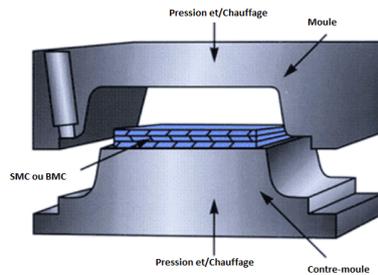


Figure I.2.11 – Moulage par compression [5].

### I.2.3.4 Moulage par pultrusion

Le procédé de moulage par pultrusion est utilisé, pour la fabrication des profilés pleins ou creux [42] et rectilignes ou courbes. Le principe de cette technique est de faire passer le renfort (fils, stratifils, rubans ...) dans un bac de résine, pour l'imprégnation des fibres. Des fibres pré-imprégnées peuvent également être utilisées. Les fibres imprégnées passent ensuite à travers une filière chauffée (Figure I.2.12). C'est dans la filière que se produit simultanément, la polymérisation et la mise en forme [42].

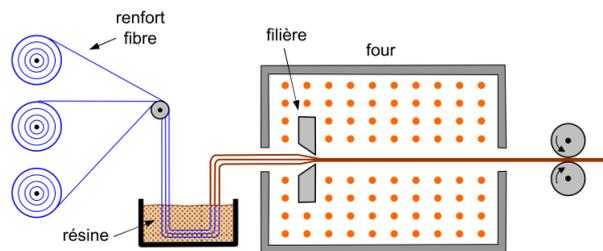


Figure I.2.12 – Moulage par pultrusion.

### I.2.3.5 Moulage par enroulement filamentaire

Cette technique permet d'obtenir des structures creuses [42], de forme cylindrique ou sphérique. Le renfort imprégné de résine (ou pré-imprégné) est enroulé sur un mandrin en rotation (Figure I.2.13). Il existe différents types d'enroulement, en fonction du système d'approvisionnement en renfort et du mouvement relatif du mandrin. On distingue ainsi : l'enroulement circonférentiel, l'enroulement hélicoïdal et l'enroulement polaire.

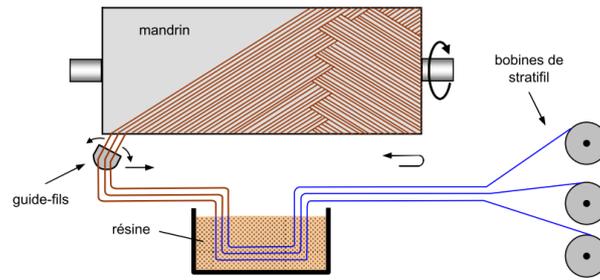


Figure I.2.13 – Moulage par enroulement filamentaire hélicoïdal

## Voies de valorisation des matériaux composites

Plusieurs procédés de recyclage ont été développés ces dernières années pour la valorisation des matériaux composites. Dans ce chapitre, nous présentons les procédés utilisés pour le recyclage des matériaux composites à fibres de carbone et à matrice époxyde. Nous insisterons particulièrement sur le procédé de solvolyse, car c'est celui-ci qui fait l'objet de nos travaux.

### I.3.1 Valorisation par voie mécanique

Cette voie de valorisation concerne essentiellement le procédé de broyage mécanique. Les déchets composites sont d'abord broyés grossièrement dans une déchiqueteuse ou un broyeur, de manière à obtenir des morceaux de 50 à 100 mm [6, 44]. Ces morceaux sont ensuite introduits dans un broyeur à marteaux à haute vitesse, pour être réduits en éléments plus fins, allant de 10 mm à des particules micronisées de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ . Enfin, une opération de tamisage finale permet de fractionner le recyclât obtenu en lots de tailles différentes [6, 34, 44].

En général, les fractions tamisées les plus fines sont des poudres et contiennent, une proportion de charge et de polymère, plus élevée que dans le composite d'origine. Les fractions tamisées les plus grossières sont de nature plutôt fibreuse [6]. La valorisation la plus souvent envisagée pour le recyclât issu des composites thermodurcis (notamment ceux qui se présentent sous forme de poudre) est leur utilisation, en tant que charge, dans la formulation des SMCs ou des BMCs, en substitution du carbonate de calcium [6]. Le recyclât, grossier ou fibreux, peut aussi être utilisé en remplacement des charges dans un composite [6, 44].

Palmer et al [45], ont utilisé des fibres de carbone recyclées pour la formulation d'un composite DMC. En remplaçant 20% des fibres de verre vierges, par des fibres de carbone recyclées, le composite obtenu présente des propriétés mécaniques, proches de celle du composite DMC standard en fibres de verre. En effet, la résistance à la flexion, la résistance au choc et le module de flexion des DMCs recyclés sont respectivement de 91%, 107% et 97%, par rapport aux DMC standard.

## I.3.2 Valorisation par traitement thermique

### I.3.2.1 La thermolyse ou pyrolyse classique

La pyrolyse est un procédé de décomposition de la matière organique, qui se fait généralement en absence d'oxygène, ou sous atmosphère pauvre en oxygène. L'absence d'oxygène peut être assurée, soit en travaillant sous vide, soit en introduction d'un gaz inerte tel que l'azote [46] ou l'argon. Ce procédé nécessite des températures moyennement élevées [6]. Trois produits de dégradation sont obtenus à l'issue de la pyrolyse : le liquide ou huile, qui est constitué des produits de décomposition de la matrice organique; le résidu solide, qui est composé des fibres et éventuellement des charges, mais aussi de la résine carbonisée. Ce dernier est issu de la dégradation de la matrice polymère. La pyrolyse des matériaux composites a été étudiée par de nombreux auteurs, en particulier au Royaume-Uni où l'on trouve le plus grand nombre d'études.

Meyer et al [47] ont travaillé sur la pyrolyse de chutes de pré-imprégnés, générées lors de la fabrication de composites à fibres de carbone et à résine époxyde (CFRP). L'analyse thermogravimétrique a permis d'étudier l'influence des différents paramètres, tels que la température de réaction, le temps de résidence et la nature du gaz vecteur. 15 mg à 20 mg de composites sont pyrolysés dans le four chauffé à une vitesse de 10 °C/min et traversé par un débit de 60 mL/min de gaz vecteur. Cette étude met en évidence les deux facteurs qui influencent le plus l'état des fibres pyrolysées : la température et l'atmosphère. Les fibres résultantes de la pyrolyse à 500 °C en présence d'azote (N<sub>2</sub>), restent collées entre elles et sont recouvertes d'une couche lisse de résine carbonisée. À 700 °C et en présence de N<sub>2</sub>, la quantité de résine carbonisée diminue. Lorsque l'oxygène est utilisé comme gaz vecteur, à 600 °C on observe des fibres propres et lisses et complètement débarrassées de la résine carbonisée. L'étude de l'influence du temps de résidence (*tr*) montre que, en présence du N<sub>2</sub>, le temps de résidence n'a qu'une très faible influence sur l'état de surface des fibres. En présence de O<sub>2</sub>, on observe une influence plus significative du temps de résidence. En effet, à 500 °C, en présence de O<sub>2</sub> et pour *tr* = 0, les fibres sont toujours collées et recouvertes de résine carbonisée. Par contre, pour *tr* = 120 min, les fibres sont séparées et présentent très peu de particules de résine carbonisée à leur surface.

Akonda et al [48] ont recyclé des fibres de carbone de grande taille (longueur > 500 mm). Le composite à fibre de carbone (TR50S) et à matrice époxyde a été pyrolysé, à 500 °C, dans l'air à pression atmosphérique et pendant 10 min. L'étude des propriétés mécaniques des fibres montre que plus de 85 % de la résistance et environ 93% du module de traction sont conservés, comparativement aux fibres vierges [48].

Ushikoshi et al [49] ont étudié la pyrolyse de trois types de composites : T300/Epoxy (TE), M40/Epoxy (ME) et T300/phénol (TP). Les feuilles de composites ont été traitées à 400 °C, 500 °C et 600 °C, sous atmosphère d'air pendant 120 min. Ushikoshi et al [49] démontrent que, le degré d'oxydation des fibres recyclées et leurs propriétés mécaniques,

dépendent non seulement de la température, mais aussi du couple fibre/résine. En effet, après traitement à 400°C, pour toutes les fibres (TE, ME et TP), une quantité importante de résine est observée à la surface des fibres. À 500°C, pour les composites TE et ME, la résine est presque totalement oxydée. Pour le composite TP, la résine persiste sur les fibres. Lorsque la température augmente à 600°C, le pourcentage de résine oxydée augmente, mais une oxydation des fibres de carbone est observée. Dans le cas des TP et ME, les fibres de carbone perdent respectivement 4% et 2% de leur masse. Ce phénomène est plus prononcé dans le cas de TE, où les fibres oxydées perdent près de 70% de leur masse. L'étude des propriétés mécaniques des fibres à 500°C montre que les fibres TE et ME perdent respectivement 8% et 7% de leur résistance à la traction et respectivement 19% et 10% de leur module de traction.

### I.3.2.2 L'incinération

L'incinération est un procédé de valorisation thermique, basé sur la combustion, en présence d'un excès d'air [6]. Les déchets de composites peuvent être incinérés, dans des centres d'incinération de déchets industriels banals (DIB). Les produits d'incinération sont généralement, des mâchefers et des cendres volantes. Les centres d'incinération des DIB sont toutefois encore très peu nombreux et insuffisants pour traiter la grande quantité de déchets produits chaque année. On peut donc envisager d'utiliser à la place, des unités d'incinération des ordures ménagères (UIOM). Dans ces unités, les déchets composites pourraient être valorisés en mélange avec les ordures ménagères. Il a ainsi été démontré que ce système pouvait être viable, pour des mélanges à hauteur de 10% en masse de composites. Cette solution reste cependant insuffisante, car en général, les UIOM sont saturées [6].

### I.3.2.3 Traitement thermique en four à lit fluidisé

Ce procédé a été développé à l'Université de Nottingham en Angleterre. Il représente une alternative, pour le recyclage des fibres de verre [32] et de carbone [50, 51]. Comme l'illustre la Figure I.3.1, le four est constitué d'un lit fluidisé de sable. Le sable est fluidisé sous un flux d'air chaud ( $0.4 \text{ m s}^{-1}$  à  $1 \text{ m s}^{-1}$ ) à des températures de 450°C à 550°C. La matière organique se volatilise, libérant ainsi les fibres et les charges, qui sont entraînées hors du lit par le flux gazeux. Les fibres sont séparées de la phase gazeuse dans un cyclone, puis sont récupérées dans une sorte de trappe. Dans le cas où la dégradation de la matière première organique n'est pas complète, les gaz passent dans une chambre de combustion secondaire où le polymère est totalement oxydé à environ 1000°C. Le gaz ainsi obtenu peut être valorisé comme source d'énergie [6, 29].

Ce procédé présente l'avantage de permettre la récupération de fibres, présentant des surfaces relativement propres, sans contamination superficielle significative [6].

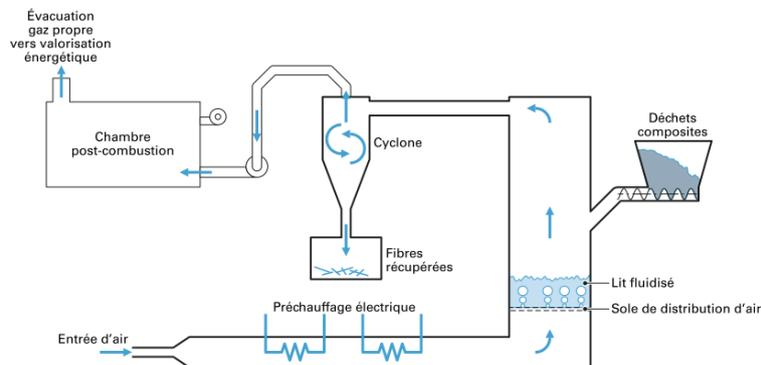


Figure I.3.1 – Principe du traitement thermique en four à lit fluidisé [6].

Cependant, on observe une baisse des propriétés mécaniques des fibres. En effet, lorsqu'elles sont traitées à  $550^{\circ}\text{C}$ , les fibres de carbone subissent une dégradation de leur résistance mécanique, typiquement de 20 %, avec conservation de leur rigidité originelle. Bien que le traitement thermique ait lieu en présence d'air, aucune oxydation superficielle des fibres n'est mesurable [6]. De plus, les fibres récupérées sont réduites en fibres de petite taille à cause de l'abrasion due aux particules à haute température [51].

### I.3.2.4 Pyrolyse en bain de sel fondu

Le procédé est mis en œuvre dans un réacteur en absence d'air et en présence d'un bain de sel fondu. Le bain de sel fondu peut être un mélange eutectique à bas point de fusion. Les essais menés en laboratoire portent sur trois types de sels fondus [6] :

- $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  eutectique (fusion à  $500^{\circ}\text{C}$ )
- $\text{NaCl-Na}_2\text{CO}_3$  eutectique (fusion à  $640^{\circ}\text{C}$ )
- $\text{CH}_3\text{COONa}$  et  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , purs ou en mélange, pour travailler au-dessous de  $300^{\circ}\text{C}$ .

Les produits de dégradation sont en général des gaz, une fraction liquide, des goudrons et de la résine carbonisée. Les gaz combustibles dégagés peuvent être réutilisés pour auto-alimenter le procédé en énergie. L'utilisation du bain de sel fondu présente de nombreux avantages. Tout d'abord, il neutralise les polluants, tels les gaz contenant du chlore ou du soufre qui sont souvent ajoutés comme additifs dans les composites et qui se dégagent au cours de la réaction, absorbe les impuretés et résidus (résine carbonisée, sels, complexes ...) et agit comme dissipateur de chaleur. De plus, la composition du bain de sel peut être choisie pour jouer le rôle de catalyseur et ainsi améliorer le rendement énergétique du procédé. Les fibres sont récupérées par régénération du bain de sel ou par filtration. Un autre intérêt du procédé de pyrolyse en baigns de sel fondu est qu'il pourrait permettre le traitement de pièces composites polluées par des peintures ou vernis par exemple [6]. Cependant, bien que les fibres récupérées présentent une surface qui semble n'avoir pas été endommagée par le procédé [6], on observe des dépôts résiduels de résine plus ou moins continus sur les fibres et sous forme d'amas, ainsi que des résidus non organiques

provenant vraisemblablement du bain de sels fondus [6].

### I.3.2.5 Valorisation par vapo-thermolyse

La vapo-thermolyse est le procédé qui combine la pyrolyse et la vapeur d'eau surchauffée à pression ambiante afin de décomposer la résine. Dans le procédé développé par l'entreprise Alpha recyclage, les déchets préalablement broyés sont introduits dans un réacteur. Celui-ci est chauffé à une température comprise entre 400 et 600°C. La vapo-thermolyse produit des vapeurs et des gaz. Ceux-ci sont évacués du réacteur. Les vapeurs sont condensées, puis le condensat est séparé en deux fractions : une fraction aqueuse, riche en hydrocarbures et une fraction huileuse. La particularité de ce procédé est que la fraction aqueuse du condensat est réutilisée comme source d'énergie pour le chauffage du réacteur.

### I.3.2.6 Valorisation par solvolysse

Ce type de recyclage chimique repose sur le principe de dépolymérisation par solvolysse [6, 44, 52]. Le solvant joue à la fois le rôle de réactif et de fluide caloporteur, qui facilite le transfert de la chaleur dans le composite. On parle suivant les cas, d'hydrolyse quand le solvant utilisé est l'eau, d'alcoolyse quand le solvant utilisé est un alcool, d'acidolyse quand le solvant est un acide, de glycolyse quand le solvant utilisé est un glycol [6, 44]. Ce procédé peut nécessiter des températures allant de 70°C à plus de 400°C et des pressions allant jusqu'à plusieurs dizaines de MPa. Des catalyseurs peuvent être utilisés pour améliorer la qualité des fibres recyclées. Le procédé de solvolysse permet de désassembler le composite. Il devient alors possible de récupérer :

- la fraction inorganique (fibres, charges ...) [6].
- la fraction liquide, constituée des produits de dépolymérisation en solution dans le solvant [6].

La solvolysse des résine therm durcissables conduit à la formation de nouvelles molécules, dont la nature dépend du solvant utilisé. Ces molécules sont généralement différentes des molécules de base du polymère initial. Par conséquent un recyclage de la fraction liquide en boucle fermée *stricto sensu* (i.e sous forme de polymère ou résine de la même famille) n'est pas directement envisageable [6].

### I.3.2.7 Solvolysse à basse température (< 90°C)

La solvolysse à basse température utilise des solvants réactifs, tels que le glycol ou l'acide nitrique, pour rompre les liaisons chimiques de la résine [29, 53]. Ce procédé ne nécessite pas une mise sous pression du réacteur et la température est de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius.

Liu et al [54] ont étudié la solvolysé d'un composite, composé à 67% en masse de fibres de carbone et 33% de résine époxyde bisphénol A. Le composite a été traité dans un récipient en verre (de diamètre 100 mm et de longueur 300 mm), contenant de l'acide nitrique. Dans les conditions utilisées ( $T = 90^\circ\text{C}$ , concentration en acide nitrique = 8 M, et ratio composite/solvant = 6 g/100 mL), la matrice est complètement décomposée au bout de 720 min d'imprégnation et les fibres de carbone sont propres. L'étude des propriétés mécaniques montre que les fibres conservent jusqu'à 99% de leur résistance à la traction, par rapport aux fibres vierges.

S-H Lee et al [55] ont étudié la solvolysé d'un composite à résine époxyde composé de 53% en masse de fibres de carbone et 8% de fibres de verre. Les expériences ont été menées dans un réacteur hexaédral de 1,7 litre, avec un flux continu d'acide nitrique. Les conditions optimales pour la décomposition de la matrice dans cette étude sont : concentration en acide nitrique 12 M, température de  $90^\circ\text{C}$ , temps de résidence de 360 min et vitesse de circulation de l'acide nitrique de 1 cm/s. Dans ces conditions, les fibres de carbone obtenues sont propres et conservent jusqu'à 97% de leur résistance à la traction, par rapport aux fibres vierges.

Pinglai et al [56] ont étudié la solvolysé d'un composite à fibres de carbone et à matrice époxyde, dans une solution, composée d'un mélange de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et de N,N-diméthylformamide (DMF). Le composite subit d'abord un pré-traitement qui consiste à le plonger dans l'acide acétique, à  $120^\circ\text{C}$ , pendant 30 min, puis à le laver plusieurs fois à l'acétone, à  $100^\circ\text{C}$  pendant 720 min. L'influence de la température de solvolysé ( $T$ ) est étudiée entre  $80^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ . Pinglai et al [56] observent que le taux de dégradation de la résine ( $\alpha$ ), donné par l'Equation I.3.1, augmente très rapidement entre  $80^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$  (respectivement de 40% à 93%). Après  $90^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$  augmente très lentement. Un comportement similaire est observé lorsque  $t_r$  varie. En effet, pour  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$  passe de 2% à 75.9% respectivement pour  $t_r = 5$  min et  $t_r = 10$  min. Pour  $t_r > 30$  min,  $\alpha$  augmente très lentement. L'influence du ratio  $V_{DMF}/V_{H_2O_2}$  sur la dégradation de la résine a également été observée. Pour des valeurs de  $V_{DMF}/V_{H_2O_2}$  entre 0,1 et 1,5,  $\alpha > 90\%$ . L'observation des fibres au MEB montre que ce procédé permet d'obtenir des fibres propres et peu endommagées. L'étude des propriétés mécaniques des fibres recyclées montre que pour des températures inférieures à  $120^\circ\text{C}$ , les fibres conservent plus de 90% de la résistance à la traction, par rapport aux fibres vierges. Les fibres traitées à  $100^\circ\text{C}$  pendant 30 min conservent jusqu'à 97% de leur résistance à la traction.

$$\alpha = \frac{m_{resine}^i - m_{resine}^f}{m_{resine}^i} \quad (\text{I.3.1})$$

Où  $m_{resine}^i$  et  $m_{resine}^f$  sont respectivement la masse de résine avant hydrolyse et la masse de résine résiduelle après hydrolyse.

### **I.3.2.7.1 Solvolyse à haute température (> 250 °C)**

La solvolyse des composites à haute température utilise des solvants réactifs, tels que l'eau ou les alcools. Ce procédé est rapide, car dans ces conditions de températures élevées, le solvant peut diffuser plus rapidement à travers les solides [29, 57].

Depuis le début des années 2000, plusieurs projets ont été réalisés ou sont en cours de réalisation, en France et à l'international, sur le recyclage par solvolyse des matériaux composites à fibres de carbone.

Plusieurs voies de recyclage telles le broyage, le recyclage thermique et le recyclage chimique ont été explorés en France comme à l'étranger :

#### **Au niveau local**

Deux thèses ont été menées au LTN et à l'ICAM à Nantes à ce sujet. Oliveux [10] a étudié la solvolyse aqueuse des composites à fibres de verre et résine polyester instauré. El Ghazzaoui [19] a quant à elle étudié la solvolyse aqueuse de deux composites carbone à matrice époxyde. Elle a étudié l'influence des paramètres du procédé sur la qualité des fibres et la nature des produits organiques.

#### **En France**

RECYCOMP 1 a été conduit en 2003 par l'agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux en collaboration avec la Fédération de la Plasturgie. Il comportait une étude du gisement de déchets composites en Rhône-Alpes et un état des lieux des solutions de valorisation. Plusieurs solutions de valorisation ont été identifiées : recyclage de la matière par broyage, co-combustion en cimenterie, incinération avec récupération d'énergie, thermolyse et solvolyse.

RECYCOMP 2 a été conduit de 2004 à 2005 et est la suite de RECYCOMP 1. Il avait pour objectif de contribuer à la mise en place de filières de valorisation techniquement et économiquement viable pour les déchets en composites thermodurcissables. Des essais sur des matériaux tels que les déchets polyester/fibres de verre et époxy/silice ont été réalisés. Le projet a également travaillé sur la valorisation des composites renforcés par des fibres de carbone, qui présentent un intérêt particulier en raison de la valeur des renforts et pour lesquels les solutions de valorisation sont encore peu avancées.

RECYCARB conduit de 2005 à 2006 par Compositec, avait pour but de faire un état des lieux des solutions de valorisation actuellement disponibles ou en développement, pour les déchets de fibres de carbone sèches et les déchets de composite et de pré-imprégnés, d'étudier le gisement de déchets et de réfléchir sur les applications possibles pour les fibres de carbone recyclées.

EURECOMP a été conduit en 2009 jusqu'en 2012 pour développer une nouvelle voie de recyclage pour les composites à matrice thermodurcissable par le procédé de solvolyse aqueuse en conditions sous critique. Il regroupait des partenaires issus de différents secteurs d'activité (entreprises et universités, des fabricants de matière aux utilisateurs finaux) afin d'étudier à la fois les aspects fondamentaux du procédé et sa mise en œuvre

concrète.

AERDECO a été conduit de 2007 à 2011. L'objectif du projet était l'étude et la démonstration du procédé de recyclage des déchets aéronautiques par solvolysse, l'étude économique et organisationnelle de la filière, l'étude des gisements et débouchés des sous-produits et l'étude environnementale comparative aux autres procédés de recyclage.

RECCO a été conduit de 2009 à 2012. Il a été piloté par AIRBUS, en partenariat avec des industriels et des académiques, tel que l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux). Il avait pour principal objectif, la mise en place d'une filière de recyclage des composites à fibres de carbone par solvolysse.

### **À l'international**

HIRECAR, lancé en 2005 en Angleterre, et mené par l'université de Nottingham, portait sur le recyclage des déchets composites carbone, par solvolysse en milieu supercritique. Il s'est poursuivi en 2009 dans le cadre du projet AFRECAR, avec pour objectif l'élaboration de composites à base de fibres de carbone recyclées, pour les industries aéronautique et automobile.

Au Japon, la société Panasonic a déjà mis en service une unité de traitement industrielle des SMCs par hydrolyse, en conditions basiques, pour la valorisation des effluents liquides. Ils ne s'intéressent ni aux fibres ni aux charges. Les départements chimie appliquée et génie chimique de l'université d'Osaka ont étudié des résines polyesters insaturés modèles dans différents solvants, mais sans présence de renforts [7].

De nombreux travaux ont été publiés dans la littérature sur le recyclage par solvolysse des matériaux composites à fibres de carbone et à matrice époxyde.

Tagaya et al [58] ont étudié la décomposition d'une résine de moulage, contenant 20 % à 25 % en masse d'une résine époxyde. Ils mettent en évidence le pouvoir solvant de l'eau, en comparant les produits de dégradation obtenus, par solvolysse avec l'eau ou par solvolysse avec le 1-méthyl-naphthalène. Ce dernier étant connu pour avoir une stabilité thermique élevée et donc permet à une réaction de décomposition thermique homogène de se produire. Ils montrent que dans les deux cas, les produits majoritaires obtenus sont identiques. Ils en concluent que l'eau agit de la même façon que le 1-méthyl-naphthalène. Ils abordent également l'aspect de la nature du mécanisme de décomposition et leurs résultats suggèrent l'existence d'un processus ionique qui est favorisé en milieu basique. L'ajout d'additif a également été étudié. Tandis que l'ajout de NaCl se révèle n'avoir qu'une action très peu efficace sur la décomposition de la résine, l'ajout de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a une influence significative. En effet Tagaya et al [58] constatent une baisse de la température de décomposition qui passe de 350 °C à 330 °C. De plus, à 430 °C, le temps de réaction peut être abaissé de 60 min à moins de 30 min. Ils constatent également une interaction entre l'ajout de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le volume d'eau. En effet, tandis qu'en l'absence d'additifs l'augmentation du volume d'eau n'a pas d'effet significatif sur la décomposition de la résine, en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , l'augmentation du volume d'eau favorise la dégradation

de la résine.

Yuyan liu et al [59] ont étudié l'influence de différents paramètres sur l'hydrolyse d'une résine époxyde (E-51), de type bisphénol A, polymérisée avec des anhydrides et phényles éther. Ils observent que, l'augmentation de la température entraîne une augmentation du taux de dégradation de la résine. Ils mettent également en évidence, un effet en deux-temps de la pression. En effet, dans un premier temps, l'augmentation de la pression entraîne une augmentation du taux de dégradation de la résine, puis aux alentours de 7 MPa, le taux de dégradation diminue très fortement, pour de faibles augmentations de la pression. Yuyan Liu [59] explique cette inversion de l'effet de la pression par le fait que, avant 7 MPa, lorsqu'on augmente la quantité d'eau, la pression augmente rapidement. Cette augmentation de la pression entraîne une augmentation du produit ionique ( $K_e$ ), de la diffusivité et de la vitesse de transfert de masse de l'eau. Après 7 MPa, l'augmentation de la quantité d'eau n'entraîne qu'une faible augmentation de la pression. Par conséquent, on a une faible augmentation du  $K_e$ . De plus, la diffusivité et la vitesse de transfert de masse diminuent, ce qui réduit la vitesse de réaction et diminue le pourcentage de décomposition. Un autre paramètre étudié est le temps de résidence. Lorsqu'il augmente, le taux de dégradation augmente. Un taux de dégradation de 100 % peut être atteint au bout de 75 min en se plaçant à 3 MPa et 260 °C. L'effet de la masse de résine a également été étudié. À volume d'eau et température constants, l'augmentation de la masse de résine n'entraîne que de légères variations du taux de dégradation de la résine. Ce résultat suggère que la masse de résine n'est pas un paramètre influençant la dégradation de la résine étudiée.

Bai et al [60] ont étudié l'hydrolyse d'un matériau composite à fibres de carbone (T-300 TM) et à résine époxyde (E-51). Le composite est traité, sous atmosphère d'oxygène et dans une eau à  $300 \pm 1$  MPa et à  $440 \pm 10$  °C, pendant 25 à 35 min, avec un ratio masse composite / masse H<sub>2</sub>O inférieur à 10 %. Ils observent l'évolution de l'état des fibres en fonction du taux de dégradation de la résine. Ils remarquent que, lorsque le taux massique de dégradation est inférieur à 96 %, des résidus de résine sont présents à la surface des fibres. L'étude des propriétés mécaniques des fibres traitées montre que la résistance à la traction décroît rapidement, lorsque le taux massique de décomposition de la résine est supérieur à 96 %. Ce résultat montre qu'il est nécessaire de trouver un compromis, entre le niveau de dégradation de la résine et les propriétés mécaniques souhaitées.

Yan Liu et al [54] ont étudié l'hydrolyse d'un composite à fibres de carbone et à résine époxyde de type bisphénol A, polymérisée avec un agent durcisseur aminé. Les expériences ont été menées sous atmosphère d'argon. Ils mettent en évidence l'action des deux additifs sur l'efficacité de l'hydrolyse : le phénol et le KOH. Ils comparent les taux massiques de dégradation ( $\alpha$ ), obtenus en présence et en absence d'additif, dans les conditions suivantes :  $T = 315$  °C,  $tr = 30$  min, masse composite/masse H<sub>2</sub>O = 1/30. Dans le cas d'un ajout de phénol (5 g),  $\alpha$  augmente légèrement de 12 % à 14,5 %. Tandis que

dans le cas d'un ajout de KOH (0,5 g), l'augmentation est plus importante,  $\alpha$  passe de 12 % à 28 %. Ces résultats semblent être en accord avec ceux de Tagaya et al [58], qui suggèrent que la dégradation de la résine époxyde est favorisée en milieu basique. Yan Liu et al [54] mettent également en évidence un phénomène surprenant. Ils constatent un effet synergique, lorsque les deux additifs, phénol et KOH sont utilisés conjointement. En effet, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment,  $\alpha$  augmente de façon spectaculaire de 12 % sans additifs à 95,2 % avec 5 g de phénol et 0,5 g de KOH. Dès lors, ils étudient l'influence de la proportion de phénol et de KOH sur  $\alpha$ . Dans un premier temps, ils fixent la masse de phénol (5 g) et observent que le taux de décomposition augmente d'abord avec la masse de KOH, puis lorsque la masse de KOH dépasse 0,5 g,  $\alpha$  diminue. Dans un deuxième temps, la masse de KOH est fixée, ils observent d'abord que  $\alpha$  diminue avec la masse de phénol, puis à partir de 2,5 g de phénol,  $\alpha$  augmente. Cependant,  $\alpha$  diminue de nouveau lorsque la masse de phénol dépasse 5 g. Yan Liu et al [54] suggèrent que ce résultat peut être attribué à l'action des radicaux phénoliques, qui accélèrent la rupture de liaisons chimiques dans le réseau réticulé de la résine époxyde. L'étude de l'évolution des propriétés mécaniques avec le temps (30 min, 45 min et 60 min) montre que, la résistance à la tension des fibres ne varie presque pas avec le temps et reste toujours similaire à celle des fibres vierges. L'analyse des fibres au MEB montre qu'après 45 min de réaction, les fibres ne semblent pas endommagées et ne présentent pas de résidu de résine à leur surface.

Pinero-Hernanz et al [61] ont étudié l'hydrolyse d'un composite à fibres de carbone et à résine époxyde de type bisphénol A. Leurs expériences suggèrent que la température est le facteur qui influence le plus le taux massique de décomposition ( $\alpha$ ). En effet, ils observent dans les conditions étudiées (30 min,  $V_{eau} = 3$  mL) que, lorsque la température passe de 250°C à 400°C,  $\alpha$  passe de 22 % à 79 %. Toutefois, il convient de noter que, dans le système étudié, la pression à volume constant est fonction de la température. Yuyan Liu et al [59] ont observé que la pression influence également le taux de dégradation. L'évolution du taux de dégradation observé ici pourrait donc être due à une action combinée de la température et de la pression. Pinero-Hernanz et al [61] mettent également en évidence l'influence du temps de résidence ( $t_r$ ). Ils observent que l'augmentation du temps de résidence, entraîne une augmentation de  $\alpha$ . Dans les conditions étudiées (400 °C,  $V_{eau} = 3$  mL), lorsque  $t_r$  passe de 1 min à 15,5 min puis à 30 min, le taux massique de décomposition est respectivement de 55,4 %, 68,3 % et 79,3 %. Ils ont également étudié l'influence de l'ajout de KOH. Leurs résultats confirment ceux obtenus par Yan Liu et al [54]. En effet, dans les conditions étudiées (400 °C, 15,5 min,  $V_{eau} = 3$  mL, 27 MPa), l'ajout de KOH à une concentration de 0,5 M fait "bondir"  $\alpha$ , de 70 % à près de 95 %. Cela confirme également l'influence des milieux basiques, qui avait été observée par Tagaya et al [58]. Ils soulignent toutefois les inconvénients, liés à l'ajout de tels additifs. En effet, l'ajout de ces additifs pose des

problèmes de séparation et de purification des produits de dégradation. De plus, les milieux fortement basiques peuvent favoriser la dégradation de la surface des fibres et par conséquent la diminution de leurs propriétés mécaniques.

El Ghazzaoui [19] a étudié l'hydrolyse d'un matériau composite à fibres de carbone et résine époxyde (Hexply914). L'étude de l'influence de différents paramètres sur la décomposition suggère que la température est le facteur le plus influent. En effet, des essais menés à 300 °C pendant 120 min et à 340°C pendant 8 min, conduisent respectivement à des taux massiques de dégradation de 54 % et 80 %. Toutefois, l'élévation de la température de 300°C à 340 °C entraîne une élévation de la pression de 9 MPa à 15,5 MPa. Tout comme dans l'étude de Pinero-Hernanz et al [61], l'évolution de  $\alpha$  et de  $\tau$  observé ici, pourrait être due à une action combinée, de la température et de la pression. L'étude de l'influence du ratio masse composite/masse eau montre que le taux de la dégradation augmente avec l'augmentation de la quantité initiale de composite. Ce résultat diffère de celui de Yuyan Liu et al [59] qui ont étudié l'hydrolyse d'une résine époxyde. El Ghazzaoui [19] suggère que ce comportement est dû à un mécanisme autocatalytique de dégradation de la résine Hexply914. La dégradation de la résine conduirait à la formation d'éléments actifs, dont le nombre augmenterait avec  $\alpha$ , contribuant ainsi à l'activation du milieu réactionnel et à l'accélération de la dégradation [19]. El Ghazzaoui [19] montre également qu'à 340 °C, l'ajout d'une base forte (NaOH), à une concentration de 0,01 mol/l dans le milieu réactionnel, améliore significativement la dégradation. Ce résultat confirme ceux de Pinero-Hernanz et al [61] et Yan liu et al [54]. Cependant, elles observent aussi qu'à forte concentration (0,33 mol/l), le NaOH accélère la dégradation, mais endommage le tissu et le grillage métallique du composite. Ceci confirme les réserves émises par Pinero-hernanz [61], sur l'impact des milieux fortement basiques sur les propriétés des fibres. L'observation de la morphologie des fibres après hydrolyse, montre qu'à 340 °C, les fibres sont bien séparées. À 380 °C, un résultat inattendu est observé. En effet, les fibres sont collées entre elles sous forme de plaquettes. Ce résultat montre que l'effet de la température sur  $\alpha$  peut être inversé, sous certaines conditions.

El Ghazzaoui [19] a également étudié l'hydrolyse d'un composite à fibres de carbone avec une autre résine époxyde (RTM6). Elle a ainsi pu mettre en évidence, la différence de comportement, qui peut être observée entre deux résines de même nature : la hexply914 et la RTM6. En effet dans le cas du composite avec la RTM6, pour un ratio masse de composite/masse d'eau supérieur à 4 %, la dégradation ne se fait pas en dessous de 350 °C. De plus, ils constatent que le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la masse initiale de composite dans le cas du composite avec RTM6, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du composite avec la Hexply914. Par ailleurs, l'étude de l'influence de l'ajout d'une base montre que le composite avec RTM6 a une réponse contraire à celle obtenue avec dans le cas de la Hexply914. En effet, ils constatent que

la dégradation est moins efficace après ajout de NaOH. El Ghazzaoui [19] montre que la dégradation du polymère RTM6, dans l'eau de pH neutre, produit un solvolysat de pH acide. Cette acidité augmente avec le taux massique de dégradation et avec l'augmentation de la quantité initiale de composite solvolysé, c'est-à-dire la quantité de polymère dégradé. Ces observations suggèrent une catalyse acide. L'étude thermique de la dégradation des résines RTM6 et Hexply914 montre que la dégradation de la RTM6 est exothermique, alors que celle de la Hexply914 est athermique. Les différences observées entre ces deux résines RTM6 et Hexply914, peuvent être expliquées par la différence de nature chimique des résines, mais aussi par la différence d'architecture et la mise en oeuvre des composites. En effet, dans le cas de la résine Hexply914, le composite est obtenu en assemblant des nappes de fibres unidirectionnelles pré-imprégnées. Ce mode de mise en oeuvre conserve la mémoire des interfaces entre les couches de pré-imprégnées, générant ainsi des faiblesses dans le matériau. Pendant la dégradation, l'espace inter-nappes est attaqué en premier. Une fois les nappes séparées les une des autres, l'opération de dégradation inter-fibres ou intra-nappes commence. Dans le cas de la RTM6, la résine est injectée à travers les nappes de fibres sèches à une architecture bidimensionnelle. Ici, il n'y a pas de mémoire d'interface, l'eau attaque indifféremment dans toutes les directions. Cela se traduit par une mauvaise diffusion du solvant dans le corps du composite. La dégradation commence alors à la surface du composite et se propage vers ses couches internes. Ce qui explique les difficultés rencontrées au cours de la dégradation de ce composite. Le processus diffusionnel de l'eau dans la résine RTM6 est donc le processus limitant de la dégradation, dans les conditions thermodynamiques étudiées.

Jiang et al [62] ont étudié la solvolysé de trois types de composites époxyde, composé de trois types de fibres de carbone (T600S, T700S et Tenax STS5631), en utilisant du n-propanol supercritique. Les expériences ont été menées dans un réacteur semi-continu (à débit continu de n-propanol et de dimension  $\varnothing 9$  mm X 200 mm). 4 g de composite sont introduits dans le réacteur. La pression dans le réacteur est de 5,2 MPa et la température de 310 °C. Le n-propanol circule dans le réacteur à un débit de 2 mL/min. Après 20 min de réaction dans ces conditions, les fibres sont nettoyées dans un bain à ultrasons. Les résultats montrent que les fibres sont généralement propres. Cependant, des petites particules sont observées à la surface des fibres T600S et STS5631. Les propriétés de traction des fibres recyclées sont très proches de celles des fibres vierges.

Hyde et al [63] ont étudié la solvolysé d'un composite époxyde à fibre de carbone, en utilisant du propanol à l'état supercritique. Le propanol est porté à l'état supercritique et la température est maintenue à 500 °C pendant 3 à 4 min. Les fibres de carbone obtenues sont propres et débarrassées de la résine polymère. L'étude des propriétés mécaniques montre une conservation de plus de 95 % de la résistance et du module de traction, comparativement aux fibres vierges [63].

Okajima et al [64] ont étudié la solvolysé d'un composite à fibres de carbone et à résine

époxyde. Le solvant étudié est le méthanol à l'état supercritique. L'étude de l'influence de la température (entre 250 °C et 350 °C) et du temps de résidence (entre 0 et 120 min), sur le taux de dégradation de la résine a montré que, le taux de dégradation augmente fortement, avec l'augmentation du temps de résidence. Le taux de dégradation augmente également lorsque la température augmente. La résine est presque complètement éliminée en 120 min à 250 °C, en 60 min à 270 °C, en 25 min à 300 °C et en 10 min à 350 °C. L'analyse des fibres, traitées à 285 °C sous pression de 8 MPa pendant 120 min montre que, la résine a presque complètement disparue et que les fibres conservent jusqu'à 91 % de leur résistance à la traction.

#### **I.3.2.7.2 Influence de la granulométrie**

Dans les travaux présentés précédemment sur la solvolysé des composites et polymères, la quasi-totalité des auteurs ont admis que les paramètres ayant la plus grande influence sur le taux de décomposition sont : la température, le temps de résidence, la masse de matière et le volume de solvant dans le cas de la solvolysé. Nous avons cherché à savoir si ces paramètres étaient suffisants pour décrire le comportement de toutes les transformations dans ce type de matériaux. Dans la bibliographie, nous n'avons pas trouvé d'études traitant de l'influence d'un autre paramètre sur la dégradation thermo-chimique des composites et polymère. Cependant, en élargissant notre champ de recherche, à la cristallisation des polymères et à la décomposition de la biomasse, un autre paramètre apparaît comme potentiellement influent.

Dans le cas de la décomposition par pyrolyse de la biomasse, Koufopoulos et al [65] ont étudié l'influence de la taille des échantillons de bois de 1 à 25 mm sur une large plage de température (350 °C à 700 °C). Ils montrent que lorsque la taille des particules augmente, le temps de résidence nécessaire pour atteindre un certain taux de conversion du bois augmente. Demirbas [66] explique cette influence par le fait que la taille des particules affecte la vitesse de chauffe. Le flux de chaleur et la vitesse de chauffe sont plus élevés dans les particules de petite taille que dans les particules de plus grande taille. Cette différence provoque un gradient de température à l'intérieur des particules, de sorte qu'à un moment donné, la température de noyau est inférieure à celle à la surface [67]. Koufopoulos et al [65] suggèrent qu'en dessous de 1 mm, la cinétique du procédé est pilotée par la cinétique de dégradation, tandis que pour les particules supérieures à 1 mm, la cinétique du procédé est pilotée par trois phénomènes : la dégradation, le transfert de chaleur et le transfert de masse.

Cette influence de la granulométrie a également été observée par Karaduman et al [68] dans le cas de la pyrolyse des déchets de polystyrène et par Luo et al [69] lors d'une étude de la gazéification du bois.

Un autre processus dans lequel l'influence de la granulométrie peut être observée est la cristallisation. On peut citer deux études dans lesquelles cette influence a été démontrée,

celle de Hargis et al [70] et celle de Billon et al [71]. Les échantillons plus grands ont tendance à cristalliser plus lentement. Hargis et al [70] attribuent la réduction de la vitesse de cristallisation à des températures d'échantillonnage plus élevées, provoquées par la réaction exothermique de cristallisation.

D'autres auteurs tels que Beaumont et al [72] ont montré qu'il existe certaines conditions pour lesquelles la granulométrie n'a pas d'influence. En effet, étudiant la pyrolyse lente des particules de bois, de taille allant de 0,05 à 0,5 *mm*, ils arrivent à la conclusion que la taille des particules dans les conditions étudiées n'a pas d'influence significative sur la dégradation.

### **I.3.2.8 Devenir des effluents issus de la solvolysé**

#### **I.3.2.8.1 Les fibres**

Les fibres obtenues après solvolysé ont généralement un bon état de surface et des propriétés mécaniques peu dégradées. Ces fibres peuvent être utilisées, seules ou en mélange avec de la fibre vierge, pour la fabrication de pièces composites. Cependant, ces fibres recyclées présentent généralement des propriétés mécaniques légèrement inférieures à celles de fibres vierges. De plus, elles sont généralement orientées de façon aléatoire. Elles sont par conséquent inappropriées pour la fabrication de composites de haute performance.

#### **I.3.2.8.2 Le solvolysat**

Très peu d'études s'intéressent au devenir du solvolysat, car l'objectif généralement visé est la réutilisation des fibres. Pourtant, cette question du devenir des effluents liquides est cruciale, non seulement du point de vue environnemental, mais également du point de vue économique.

El Gersifi et al [17] ont étudié la glycolyse d'une résine époxyde par du diglycyléther (DEG). Ils constatent que, bien que contenant des alcools, le glycolysat est principalement composé de (DEG). Ils considèrent le glycolysat comme du DEG modifié. Ils proposent donc de l'utiliser pour la solvolysé des déchets de PET, pour la production de polyol. L'utilisation du solvolysat présente selon eux des avantages, par rapport à une glycolyse directe du PET. En effet, l'utilisation du glycolysat permettrait d'éviter la formation de phase solide dans le polyol, produits après stockage à température ambiante.

Dang et al [15] ont étudié la solvolysé de deux résines époxydes de type bisphénol F, dans l'acide nitrique à 80 °C. Ils ont développé une méthode permettant de régénérer la résine à partir du solvolysat. En effet, dans un premier temps, le solvolysat subit une étape de neutralisation. Cette étape permet de neutraliser l'acide nitrique contenu dans le solvolysat. Pour ce faire, ils ont dissous le solvolysat dans de l'acétate d'éthyle. Ensuite, une quantité de carbonate de sodium est versée dans la solution. Lorsque le pH atteint 7,

l'acétate d'éthyle est séparé du reste de la solution, puis le solvant est extrait. Le produit neutralisé est ensuite re-polymérisé pour produire la résine recyclée. La résine recyclée est constituée d'un mélange de produit neutralisé et de résine vierge. Pour une proportion de produit neutralisé inférieure à 30 %, la résine recyclée présente de meilleures propriétés mécaniques que la résine vierge.

Nakagawa et al [7] ont étudié la solvolysé des composites à résine polyester insaturé (UP). Ils ont mis au point un procédé permettant de recycler le liquide de réaction. La réaction se déroule de préférence dans de l'eau sous-critique à 230 °C, à 2,8 MPa, pendant 120 min et avec un ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH). Le liquide issu de cette réaction est composé entre autres, des produits de décomposition du UP, tels que le glycol et le copolymère styrene-sodium fumarate. Ce liquide passe par une série d'étapes (Figure I.3.2 et Figure I.3.3), aboutissant à la régénération du glycol et à l'obtention d'un additif chimique.

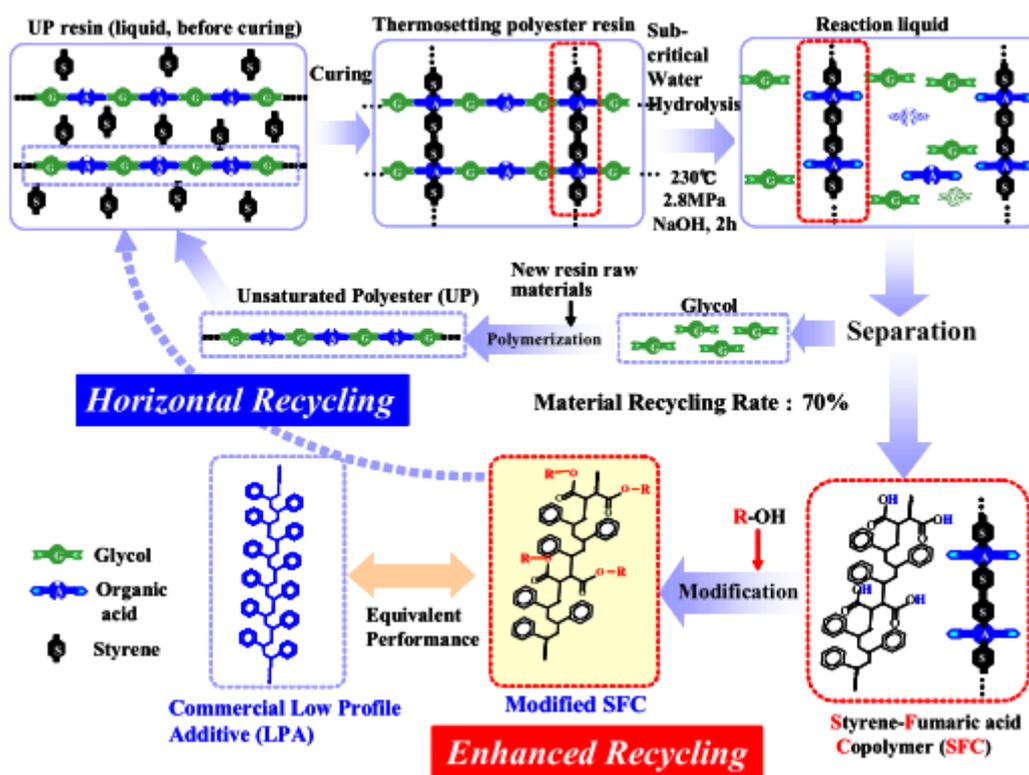


Figure I.3.2 – Représentation schématique du procédé de recyclage [7].

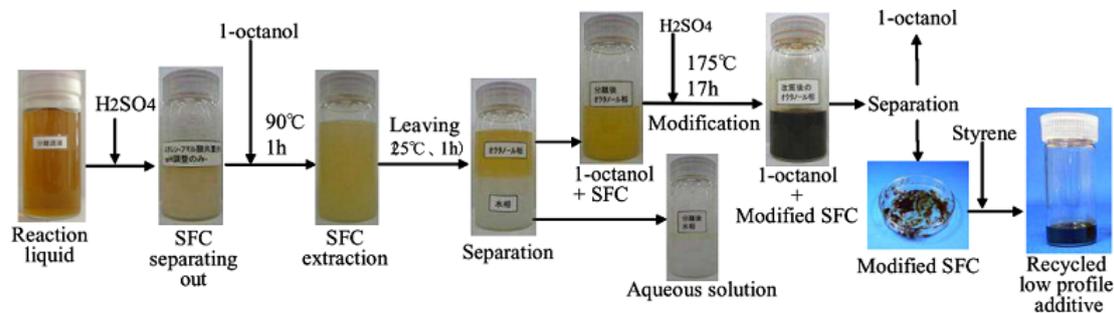


Figure I.3.3 – Étapes du processus de recyclage du liquide issu de la solvolyse des composites [7].

### I.3.2.8.3 Les effluents gazeux

Là encore, très peu d'études s'intéressent aux effluents gazeux. Même s'il est difficile de trouver un intérêt économique pour ces effluents, il est tout de même indispensable du point de vue environnemental, de connaître la composition de ce qui est généralement libéré dans l'air. De plus, il est indispensable, pour passer à l'échelle industrielle, de connaître la nature des produits contenus dans ces effluents (notamment pour l'obtention de certifications).

## I.3.3 Conclusion sur les procédés de valorisation

Les matériaux composites ont connu un essor fulgurant ces dernières années, car ils offrent la possibilité de concevoir des ouvrages toujours plus légers, plus résistants. Cependant, cet essor génère une quantité importante de déchets. Les récentes directives Européennes, ainsi que des contraintes économiques et environnementales ont contraint les acteurs de la filière composite à développer des voies de valorisation pour les déchets composites. Les différents procédés de valorisation des déchets de composites à fibres de carbone ont été présentés. L'analyse des différentes études qui ont été menées ces dernières années a permis d'évaluer l'efficacité de chacun des procédés et de mettre en évidence leurs avantages et leurs inconvénients, vis-à-vis des propriétés mécaniques des fibres recyclées et de leur état de surface (Tableau I.3.1). Le procédé mécanique est le moins adapté pour la valorisation matières des composites à fibres de carbone, car les propriétés mécaniques sont fortement dégradées. De plus, la diminution importante de la taille des fibres diminue fortement la valeur économique de celles-ci. Le procédé à lit fluidisé montre lui aussi une distribution importante de la taille des fibres. Bien que les fibres recyclées soient propres, leur surface a un aspect pelucheux. Les procédés de solvolyse et de pyrolyse présentent les résultats les plus intéressants, du point de vue des propriétés mécaniques des fibres recyclées. La pyrolyse est plus adaptée pour la valorisation énergétique, tandis que la solvolyse est adaptée pour la valorisation matière.

Tableau I.3.1 – Avantages et Inconvénients des méthodes de recyclage des composites à fibres de carbone.

Méthode	Avantages	Inconvénients
Mécanique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aucune utilisation ni de production de substances dangereuses</li> <li>• Toutes les fractions peuvent être réutilisées [6]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Perte importante des propriétés mécaniques</li> <li>— Architecture des fibres irrégulière et grossière</li> <li>— Séparation des fibres et de la résine presque inexistante</li> </ul>
Procédé à lit fluidisé	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilité de traiter des matériaux contaminés</li> <li>• Surface des fibres relativement propres (dépourvue de char)</li> <li>• Pas d'utilisation ni de production de substances dangereuses</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Dégradation importante des propriétés mécaniques</li> <li>— Dégradation de la surface des fibres (pelucheuse)</li> <li>— Distribution importante de la taille des fibres</li> <li>— Impossibilité de recyclage matière de la résine</li> </ul>
Solvolyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très bonne conservation des propriétés mécaniques (90% [31] à plus de 99% de la résistance à la traction)</li> <li>• Très bonne conservation de la longueur des fibres</li> <li>• Surface des fibres relativement propre et non endommagée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Faible tolérance aux contaminants</li> <li>— Nécessité de Re-ensimage des fibres recyclées</li> <li>— Pression et température très élevée</li> <li>— Possible impact environnemental si utilisation de solvant dangereux</li> </ul>
Pyrolyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne conservation des propriétés mécaniques (Résistance à la traction de 63% [73] à 98% [34])</li> <li>• Potentiel de recyclage matière de la résine</li> <li>• Pas d'utilisation de solvant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Production de gaz potentiellement dangereux</li> <li>— Persistance du char à la surface des fibres</li> </ul>

En effet, la solvolysse permet non seulement de conserver de très bonnes propriétés mécaniques, mais aussi de conserver la taille des fibres, ce qui est un facteur important, pour la valorisation des fibres recyclées. Cependant, la solvolysse classique (basse température) nécessite parfois l'utilisation de solvants dangereux pour l'environnement. La solvolysse à haute température a été développée, permettant non seulement l'utilisation de solvants moins dangereux, mais aussi la réduction du temps de procédé. Certains de ces procédés trouvent déjà une application industrielles, avec réutilisation des fibres recyclées. On peut citer CFK Valley et ELG Carbon Fibre Ltd, qui recycle des composites à fibres de carbone par pyrolyse. On peut également citer l'entreprise Apply Carbon qui fait du recyclage par le procédé de vapo-thermolysse. Le procédé de solvolysse quant à lui n'est pas encore commercialisé, car pas encore assez mature. Le niveau de maturation technologique (TRL) actuel de ce procédé est situé entre 2 et 3. Des études complémentaires sont nécessaires pour poursuivre son développement.

Nous allons dans la suite nous intéresser à la composition des matériaux composites à fibres de carbone et à résine époxyde et du solvant, ainsi qu'à leurs propriétés. Nous nous intéresserons également aux mécanismes réactionnels qui entrent en jeu au cours de la dégradation de la résine époxyde.

Dans notre étude, nous traitons de la valorisation des composites à fibres de carbone à matrice époxyde. Nous recherchons un procédé, permettant l'obtention de fibres recyclées, avec des propriétés mécaniques proches de celles des fibres vierges. Le procédé doit également avoir un impact limité sur la taille des fibres. Nous avons donc choisi le procédé de solvolysé. De plus, nous souhaitons utiliser un solvant possédant un impact limité sur l'environnement. Nous avons donc choisi l'eau.

### I.4.1 Matériaux composites à fibres de carbone

Les matériaux composites utilisés pour notre étude sont issus de la filière aéronautique. Ils sont généralement composés de fibres de carbone avec précurseur polyacrylonitrile (PAN) et de résines époxydes.

#### I.4.1.1 Les résines époxydes

Les résines époxydes sont très utilisées pour la fabrication de composites de hautes performances. Leur réactivité a fait l'objet de nombreuses études. Nous présentons ici le processus chimique de polymérisation.

##### I.4.1.1.1 Polymérisation des résines époxydes

**I.4.1.1.1.1 Polymérisation des résines époxydes par des amines** Les résines époxydes polymérisent en présence d'agents de réticulations. Les agents de réticulation aminés sont les plus utilisés. Plusieurs auteurs ont étudié la réaction de réticulation. Le type de liaison chimique et les mécanismes de réticulation sont aujourd'hui bien connus. Ces études ont montré que la réaction qui a lieu entre les amines peut être séparée en trois étapes [74] :

- couplage linéaire des oligomères
- formation d'une structure branchée
- l'enchevêtrement

**I.4.1.1.1.2 Couplage linéaire** Cette étape se matérialise par l'ouverture du cycle époxyde, par les amines primaires et secondaires. Le mécanisme d'ouverture est décrit selon deux schémas distinct : un mécanisme non-catalytique (Figure I.4.1) et un mécanisme catalytique (Figure I.4.2 [8]).

Au cours de la réaction non-catalytique, l'amine primaire réagit par une réaction d'addition avec le cycle époxyde. Les amines secondaires peuvent être, soit des groupements présents initialement, soit des amines secondaires issues de la réaction des amines primaires. Elles réagissent également par des réactions d'additions avec les cycles époxyde [8].

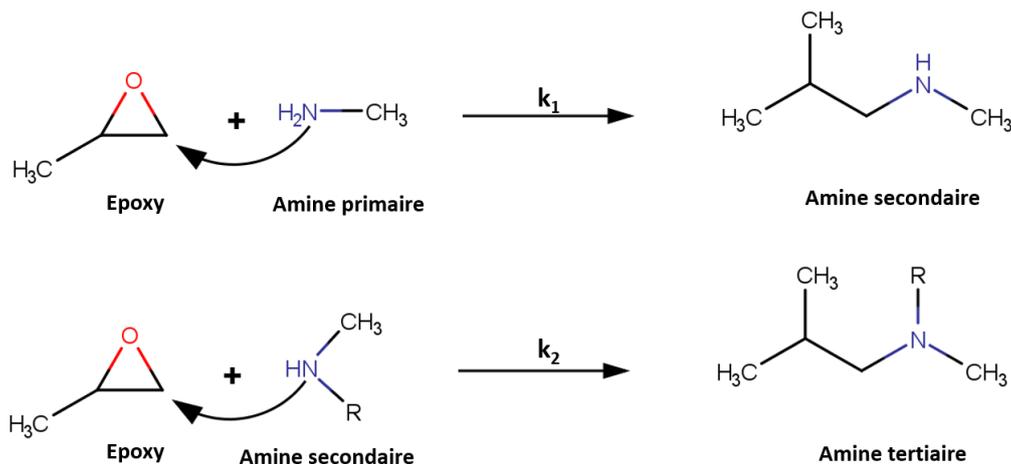


Figure I.4.1 – Étape mettant en jeu la réaction des amines primaires et secondaires par un mécanisme non catalytique [8].

Au cours de la réaction catalytique, la réaction d'addition des amines primaires et secondaires avec le cycle époxyde est précédée par la formation d'un complexe, entre l'oxygène du cycle époxyde et l'hydrogène d'un groupement hydroxyde à proximité. Ces groupements hydroxydes peuvent être présents initialement dans la structure, ou peuvent résulter de l'ouverture des cycles époxyde [8]. La formation de ce complexe fragilise les liaisons C-O du cycle, ce qui facilite l'attaque du groupement amine.

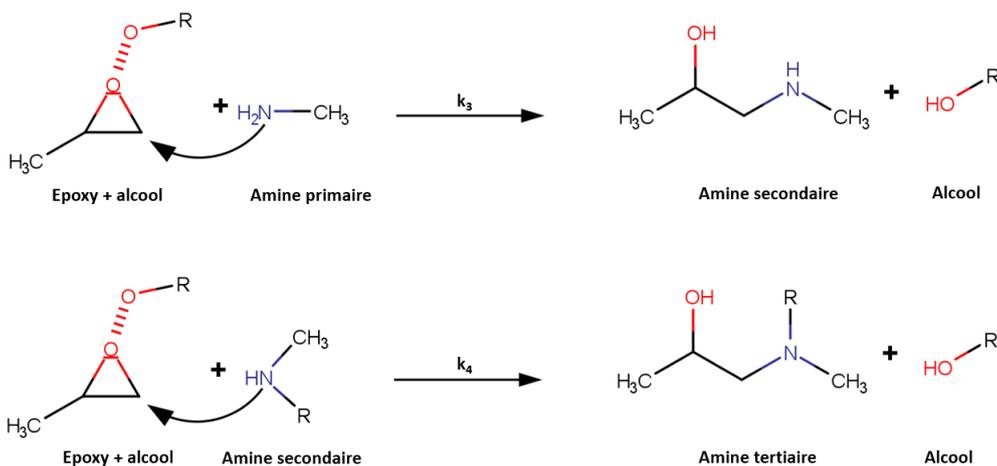


Figure I.4.2 – Étape mettant en jeu la réaction des amines primaires et secondaires par un mécanisme catalytique [8].

#### I.4.1.1.2 Formation d'une structure branchée

Les résines époxydes sont souvent constituées d'oligomères, possèdent plusieurs cycles époxydes. Les groupements époxydiques qui subsistent après de couplage linéaire pourront réagir avec d'autres molécules d'amines. On aura ainsi des liaisons qui vont se développer dans les trois dimensions de l'espace [75].

**I.4.1.1.2.1 L'enchevêtrement** Il est manifeste que les liaisons qui se sont développées dans les trois dimensions de l'espace vont s'enchevêtrer.

Dans le cas de la réticulation des résines époxydes par les amines, les réactions amine-époxyde sont majoritaires [76]. Cependant, on peut également avoir d'autres réactions telles que l'estérification, l'homopolymérisation des époxydes, la cyclisation intra-moléculaire. Ces réactions restent largement minoritaires [77].

### I.4.1.2 Les fibres de carbone

#### I.4.1.2.1 Précurseurs des fibres de carbone et processus de fabrication

La fabrication d'une fibre de carbone est un processus complexe. En effet, on part d'un précurseur, auquel l'on fait subir une succession d'étapes conduisant à l'obtention de la fibre de carbone. Deux types de précurseurs sont généralement utilisés, les précurseurs polyacrylonitrile (PAN) et les précurseurs brai. Le PAN est une résine synthétique, obtenue par polymérisation d'un monomère l'acrylonitrile. Ce sont les précurseurs les plus utilisés. Le brai est issu de résidus de houille ou de pétrole. C'est un mélange d'hydrocarbures aromatiques.

La fabrication des fibres de carbone avec précurseur PAN se déroule en plusieurs étapes. Au préalable, la résine PAN subit une étape de coagulation et filage. Les fils de PAN ainsi obtenus sont enroulés sur une bobine. Le précurseur PAN subit ensuite

des étapes de traitement thermique : l'oxydation, la carbonisation et éventuellement la graphitisation (Figure I.4.3).

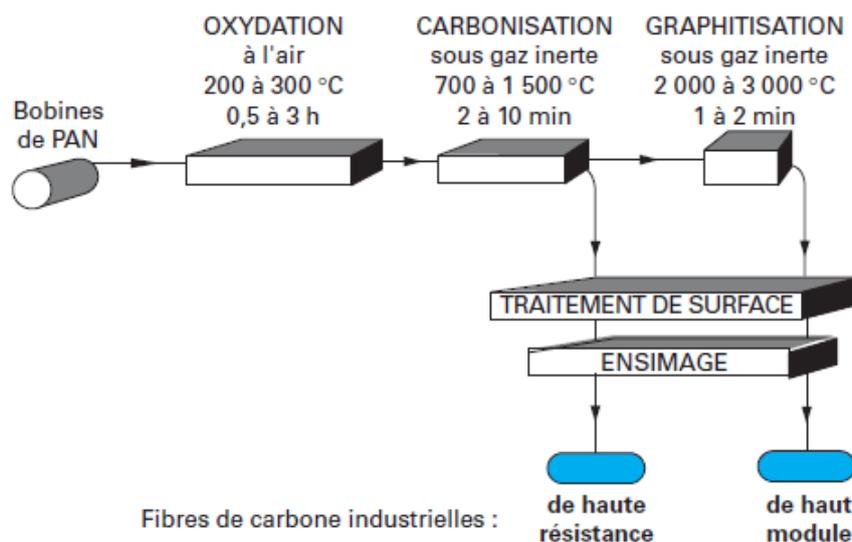


Figure I.4.3 – Étapes de fabrication de la fibre de carbone avec précurseur PAN [9].

Lors de l'oxydation, le précurseur subit de très profondes modifications physiques et chimiques. Les filaments de PAN passent d'un état plastique et d'une couleur blanche à un état infusible thermiquement stable d'une couleur noire. Chimiquement, le précurseur est partiellement déshydrogéné par oxydation et des doubles liaisons apparaissent (Figure I.4.4). Le PAN de formule chimique simplifiée  $(C_3H_3N)_n$  se transforme en  $(C_3H_{1,4}NO_{0,6})_m$ . Lors de la carbonisation, environ 50 % de la masse du PAN oxydé est éliminée sous forme de gaz. La microstructure de la fibre de carbone varie de façon continue. Cette fibre est constituée d'un empilement de couches carbonées polyaromatiques (Figure I.4.4), d'épaisseur environ 1 nm. Ces unités structurales de base (USB) sont raccordées entre elles par des jonctions pouvant contenir des hétéroatomes (N, H) dans des liaisons chimiques distordant la structure. La structure globale est orientée axialement et froissée dans un plan perpendiculaire à l'axe de la fibre. Les caractéristiques mécaniques de la fibre sont directement liées au réarrangement qui s'effectue pendant ce processus. Une fibre "carbonisée" contient entre 90 % et 97 % de carbone, moins de 10 % d'azote, environ 1 % d'oxygène et moins de 1 % d'hydrogène. Les fibres ainsi obtenues sont dites à "haute résistance".

L'étape de graphitisation peut être réalisée à la suite de la carbonisation, afin d'obtenir des fibres à "haut module" permet l'élimination des hétéroatomes présents dans la structure. Ce qui conduit à l'obtention d'une fibre contenant plus de 99 % de carbone. Comparée à la fibre carbonisée, la fibre graphitisée possède une structure où l'unité structurale de base contient un nombre de couches polyaromatiques plus élevé (une dizaine ou plus), d'épaisseur de l'ordre de 5 nm. Les soudures entre USB engendrent une structure plus compacte, plus dense et plus continue, ce qui conduit à une meilleure organisation cristalline. Les fibres de carbone ainsi obtenus possèdent une

surface très peu réactive. Elles subissent alors un traitement de surface (physique ou chimique, permettant d'activer la surface des fibres. Avant la mise en œuvre de ces fibres, elles subissent également une étape d'ensimage. Celle-ci permet de lier les microfilaments d'une mèche et d'améliorer leur résistance au frottement.

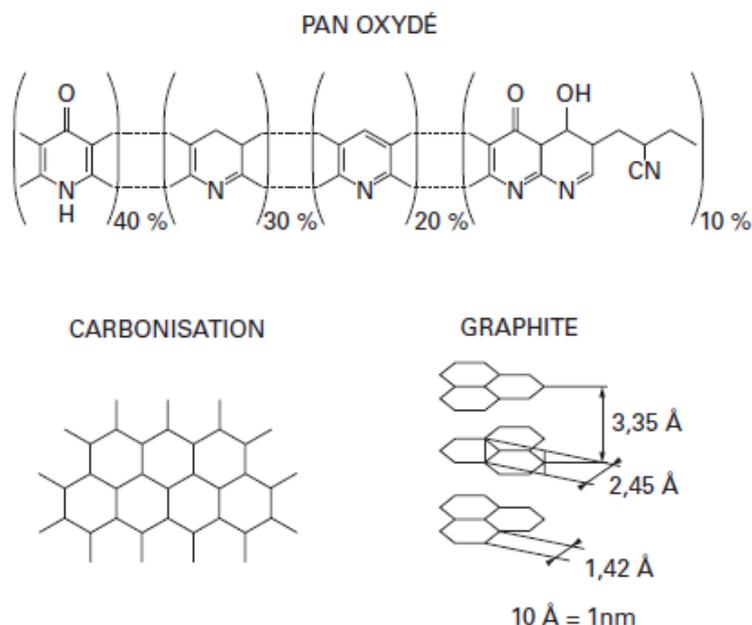


Figure I.4.4 – Structures chimiques obtenues après différents traitements thermiques du précurseur PAN [9].

## I.4.2 Le solvant : l'eau

### I.4.2.1 Propriétés de l'eau

Un corps pur est un corps constitué d'un seul élément chimique. Il existe trois états de la matière sous lesquelles un corps pur peut se retrouver : liquide, solide et gaz. Les propriétés et l'état du corps pur dépendent des conditions dans lesquelles ceux-ci sont utilisés. On représente généralement l'évolution de l'état d'un corps pur par une surface dans l'espace qu'on appelle un diagramme P, V, T (respectivement, Pression, Volume, Température) (Figure I.4.5). À chaque point de la surface correspond un état du système : gazeux, liquide ou solide. Les domaines d'existence de ces trois états sont délimités par les courbes d'équilibre solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz [10]. La projection de ce diagramme sur le plan P-T donne le classique diagramme de phases dans lequel on sépare les zones correspondant aux différentes phases de la matière (Figure I.4.6). La courbe de coexistence liquide-vapeur encore appelée courbe de saturation se termine par un maximum. Par conséquent, pour des valeurs de température et de pression supérieures à ce maximum, la phase liquide et la phase gazeuse ne sont plus totalement disjointes. On peut passer continûment de l'une à l'autre sans rencontrer la ligne de transition de phase en passant par une phase

intermédiaire nommée phase supercritique [11].

Les fluides supercritiques ont des propriétés particulières qui sont tantôt proches de celles d'un liquide (masse volumique assez élevée), tantôt proches de celles d'un gaz, ce qui leur confère de meilleures propriétés de solvant [11] que l'eau sous-critique.

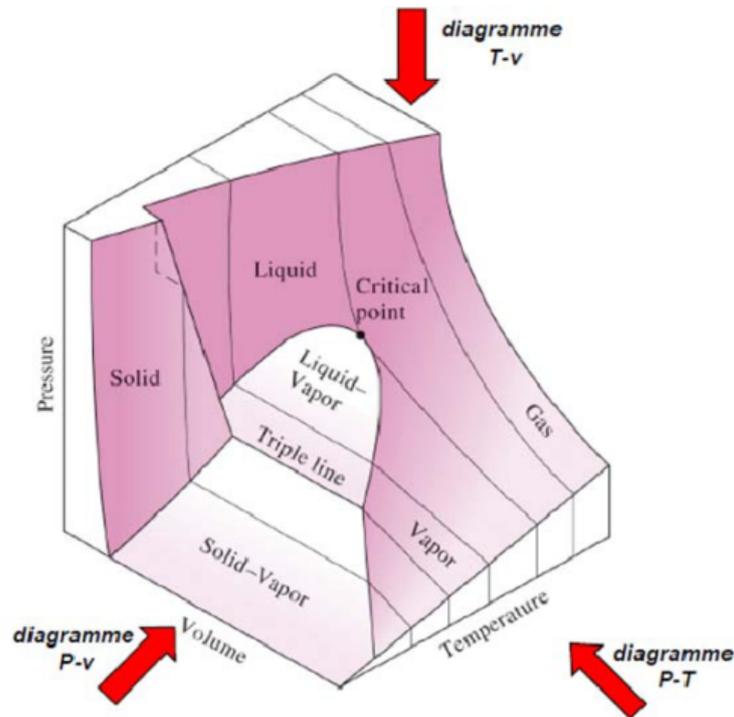


Figure I.4.5 – Diagramme P-V-T de l'eau [10]

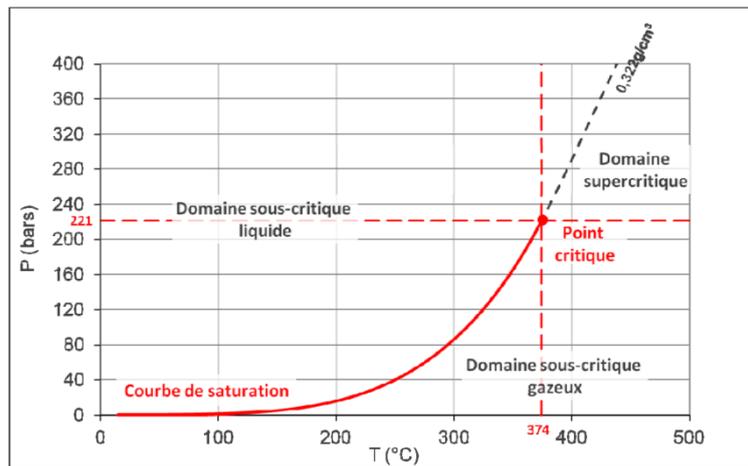


Figure I.4.6 – Diagramme P-T de l'eau [10].

### I.4.2.1.1 Propriétés physicochimiques

**I.4.2.1.1.1 masse volumique de l'eau** Le passage du point critique a une influence très significative sur la masse volumique (Figure I.4.7) [11]. À basse température, l'eau liquide d'une densité de  $1 \text{ g/cm}^3$  coexiste avec la vapeur d'eau d'une

densité de  $2 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ . Quand la température augmente sur cette courbe, la densité de la phase liquide diminue fortement, comme le montre la Figure I.4.7. À l'approche du point critique, les propriétés des deux phases deviennent de plus en plus similaires jusqu'à devenir identiques au point critique [10]. Cependant, même si la diminution de la masse volumique est importante, les valeurs restent dans l'ordre de grandeur de la masse volumique d'un liquide [11]. Au-delà du point critique, on peut faire varier la densité de l'eau supercritique de manière continue d'une valeur correspondant à l'état liquide à celle correspondant à l'état gazeux sans transition de phase sur une large plage de conditions.

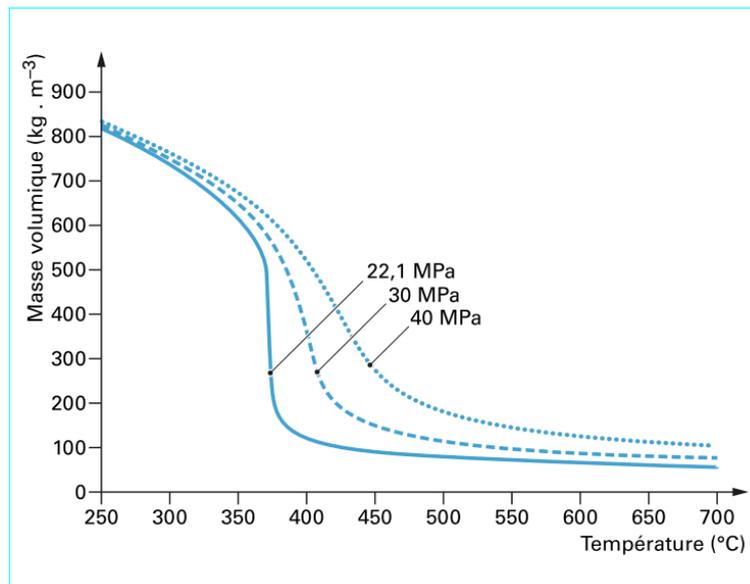


Figure I.4.7 – Variation de la masse volumique de l'eau en fonction de la température pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [11].

**I.4.2.1.1.2 Constante ou permittivité diélectrique relative** La constante diélectrique statique de l'eau est en grande partie déterminée par les propriétés structurales particulières dues aux liaisons hydrogène [78]. Le passage du point critique de l'eau ( $T_C = 374^\circ\text{C}$  et  $P_C = 22,1 \text{ MPa}$ ) change drastiquement la configuration des molécules d'eau. Le nombre et l'intensité des liaisons hydrogène, dépendent de façon très importante de la température, l'eau restant confinée par augmentation de pression. Cela se traduit en particulier par une chute de la constante diélectrique de l'eau (Figure I.4.8). Ainsi, la diminution du nombre et de l'intensité des liaisons hydrogène fait de l'eau supercritique un solvant très peu polaire [11].

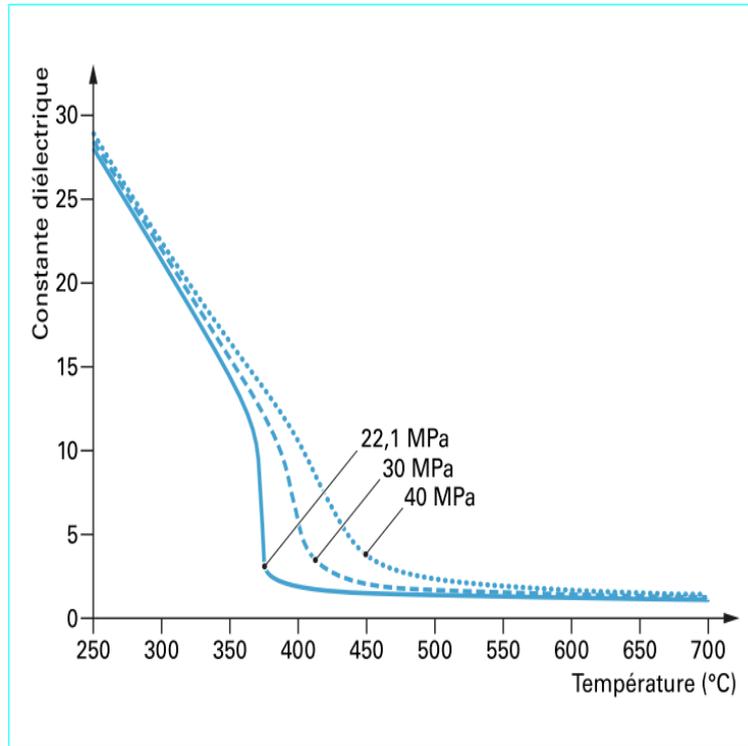


Figure I.4.8 – Variation de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température et pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [11].

**I.4.2.1.1.3 Produit ionique** Le produit ionique de l'eau  $K_e$  est la constante d'équilibre liée à la réaction d'auto-dissociation de l'eau (Équation I.4.1 et Équation I.4.2).



$$K_e = [H_3O^+] * [OH^-] \quad (\text{I.4.2})$$

L'effet de la variation du nombre et de l'intensité des liaisons hydrogène s'observe également sur le produit ionique de l'eau  $K_e$ . Ce dernier est généralement retranscrit par l'intermédiaire du  $pK_e$  qui est le potentiel d'acidité. La figure I.4.9 montre que le  $pK_e$  augmente de façon très significative au passage du point critique, indiquant une baisse de la concentration en ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  [11]. Dans ces domaines, l'eau peut donc jouer un rôle de catalyseur acide ou basique, de par la concentration élevée en ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  [10]. Par ailleurs, une accélération des phénomènes de corrosion au passage de ce point peut être rencontrée lors du chauffage en amont du réacteur ou lors du refroidissement en aval du réacteur [11].

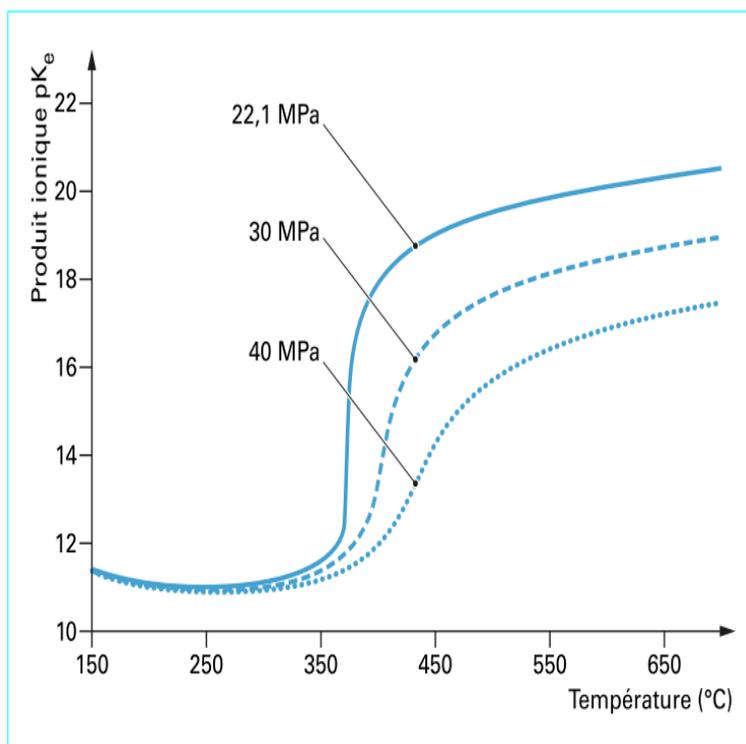


Figure I.4.9 – Variation du produit ionique de l'eau en fonction de la température et pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [11].

**I.4.2.1.1.4 Viscosité dynamique et diffusivité** La viscosité diminue de façon importante au point critique (Figure I.4.10). Les valeurs de viscosité dans le domaine supercritique peuvent être jusqu'à 10 fois plus faibles que dans les conditions normales, elles sont du même ordre de grandeur que celle des gaz [10]. Cette baisse de la viscosité, combinée avec le bon pouvoir solvant, confère à l'eau supercritique, de bonnes propriétés de diffusivité et de transport des espèces [11].

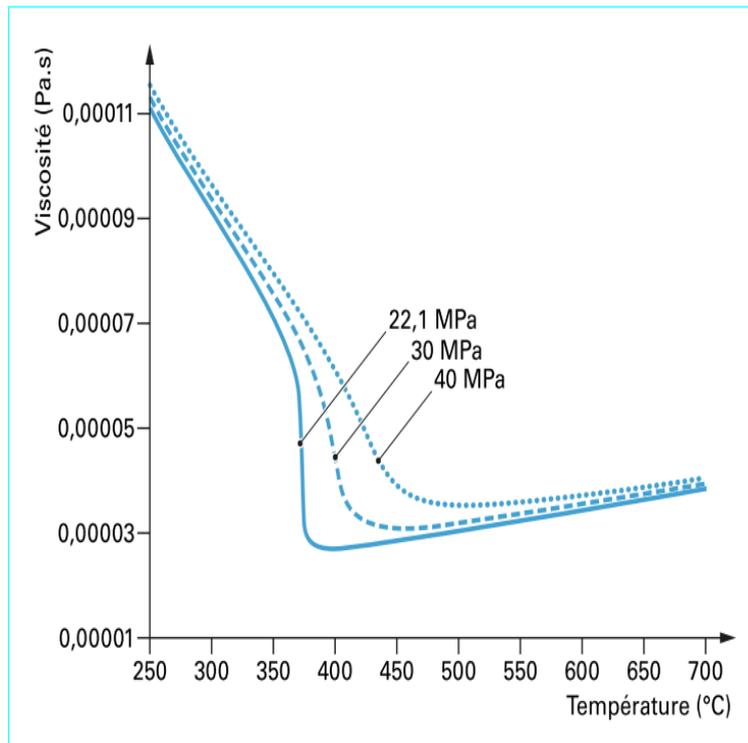


Figure I.4.10 – Variation de la viscosité de l'eau en fonction de la température et pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [11].

#### I.4.2.1.2 Propriétés thermiques

**I.4.2.1.2.1 Capacité calorifique** La Figure I.4.11 présente les évolutions de la capacité calorifique massique à volume constant en fonction de la température. On observe un pic important au point critique, puis un retour à des valeurs proches de celles observées avant le pic. Il est donc possible de conclure que, hormis ces variations sur une faible étendue de conditions, la capacité calorifique massique est du même ordre de grandeur en phase liquide et dans le domaine supercritique [10, 11].

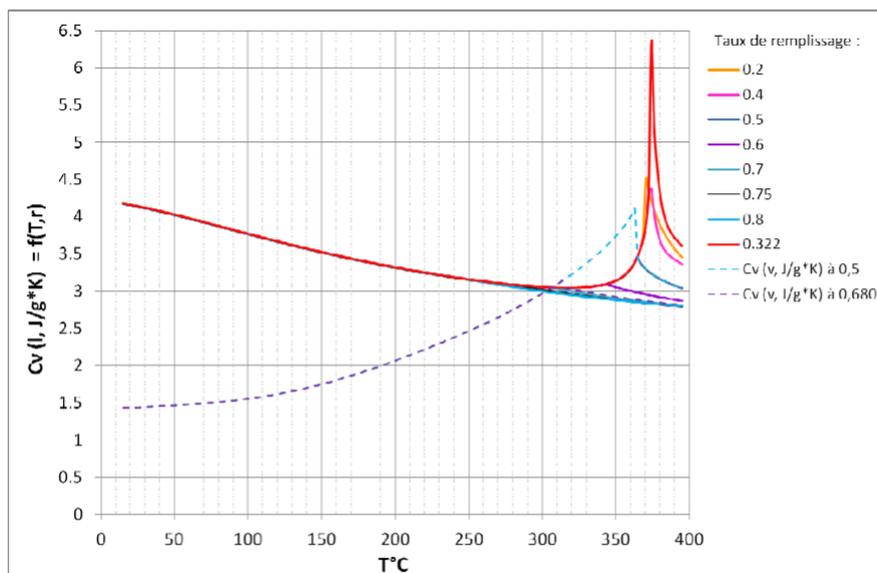
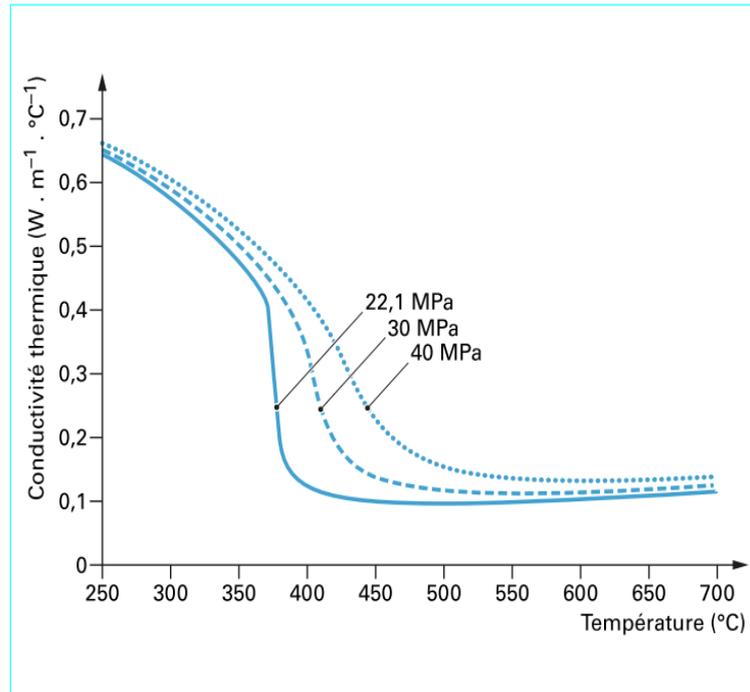


Figure I.4.11 – Variation de la capacité calorifique à taux de remplissage initial constant de l'eau en fonction de la température, courbes en trait plein pour la phase liquide et courbes en trait discontinu pour la phase vapeur [10].

**I.4.2.1.2.2 Conductivité thermique** Concernant la conductivité thermique (Figure I.4.12), elle présente également une variation importante au niveau du point critique, mais on n'observe pas de pic. Les valeurs de conductivité thermique, après le point critique, sont significativement inférieures à celles observées avant le point critique [11].



**Figure 7 - Variations de la conductivité thermique de l'eau en fonction de la température pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa**

Figure I.4.12 – Variation de la conductivité thermique de l'eau en fonction de la température et pour des pressions entre 22,1 et 40 MPa [11].

La connaissance de ces propriétés des matériaux composites et du solvant contribuera à la compréhension de leur réactivité dans les conditions de solvolyses.

**I.4.2.1.2.3 Flux de chaleur** Le NIST a déterminé les propriétés de l'eau à différentes conditions. Ces données sont répertoriées sur sa base de données. La détermination de ces données est basée sur le principe de l'évaluation dynamique des données [79, 80], utilisant des données expérimentales publiées et des valeurs prédites en se basant sur la structure moléculaire. Les valeurs de flux de chaleur du NIST ont été obtenues à partir des valeurs de l'énergie interne (Annexe...), en appliquant l'équation I.4.3.

$$\Phi_{NIST} = \frac{\Delta U_{NIST}}{\Delta T_{NIST}} \times \beta \quad (I.4.3)$$

$$\beta = \frac{\Delta T_{NIST}}{\Delta t_{NIST}} \quad (I.4.4)$$

Où :

$\Phi_{NIST}$  en  $W.g^{-1}$  est le flux de chaleur du NIST

$\Delta U_{NIST}$  en  $J.g^{-1}$  est la variation de l'énergie interne, à partir des données du NIST

$\Delta T_{NIST}$  en  $^{\circ}C$  est l'écart de température, correspondant à la variation de l'énergie interne du NIST

$\beta$  en  $^{\circ}C.s^{-1}$  est la vitesse de chauffe expérimentale

Dans la littérature, plutôt que de parler de Hx de remplissage, on parle en général de la masse volumique  $\rho$  en  $g.cm^{-3}$  [81–83]. En effet, Franck EU [82] représente l'évolution des propriétés de l'eau en fonction de la température et de la pression, et ce pour différentes valeurs de  $\rho$ . Or la masse volumique de l'eau est une grandeur qui dépend de la température, la pression et du volume disponible. Pour un volume disponible constant, lorsque la température et la pression changent, la densité de l'eau ne peut logiquement rester constante. La densité dont on parle ici est en réalité égale à la densité du milieu, i.e du mélange eau + air contenu dans le volume disponible. Cette masse volumique peut s'exprimer comme dans l'équation I.4.5

$$\rho = \frac{m_{eau} + m_{air}}{V_{disponible}} \quad (I.4.5)$$

Où  $m_{eau}$  et  $m_{air}$  sont respectivement les masses d'eau et masse d'air contenues dans tout le volume disponible,  $V_{disponible}$  est le volume de l'enceinte contenant le mélange. Nous nous intéressons à des valeurs de  $\rho \geq 0.1$ . Pour ces valeurs, la masse de l'air est très faible par rapport à celle de l'eau :  $\frac{m_{air}}{m_{eau}} \ll 1$ . Si on néglige la masse de l'air, l'équation I.4.5 devient alors :

$$\rho = \frac{m_{eau}}{V_{disponible}} \quad (I.4.6)$$

Sachant que  $m_{eau} = \rho_{eau}V_{eau}$ , l'équation I.4.6 peut être également s'exprimer par l'équation I.4.7.

$$\rho = \rho_{eau} \times \frac{V_{eau}}{V_{disponible}} \quad (I.4.7)$$

Où  $\rho_{eau}$  est la masse volumique de l'eau,  $V_{eau}$  est le volume d'eau. Le ratio  $\frac{V_{eau}}{V_{disponible}}$  peut être défini comme étant le taux de remplissage en eau noté  $\tau$ .

Ici, nous parlerons en terme de taux de remplissage en eau, plutôt que de masse volumique.

La Figure I.4.13 représente l'évolution du flux de chaleur du NIST en fonction de la température, pour 3 valeurs de taux de remplissage  $\tau$ . Le diagramme de phase de l'eau pour  $\tau = 0.5$  est également représenté sur la même figure. L'analyse de cette figure montre que la température et le taux de remplissage ont une grande influence sur l'évolution du flux de chaleur. Le taux de remplissage est défini ici comme étant le rapport entre le volume d'eau ( $V_{eau}$ ) et le volume du récipient qui contient l'eau ( $V_{disponible}$ ).

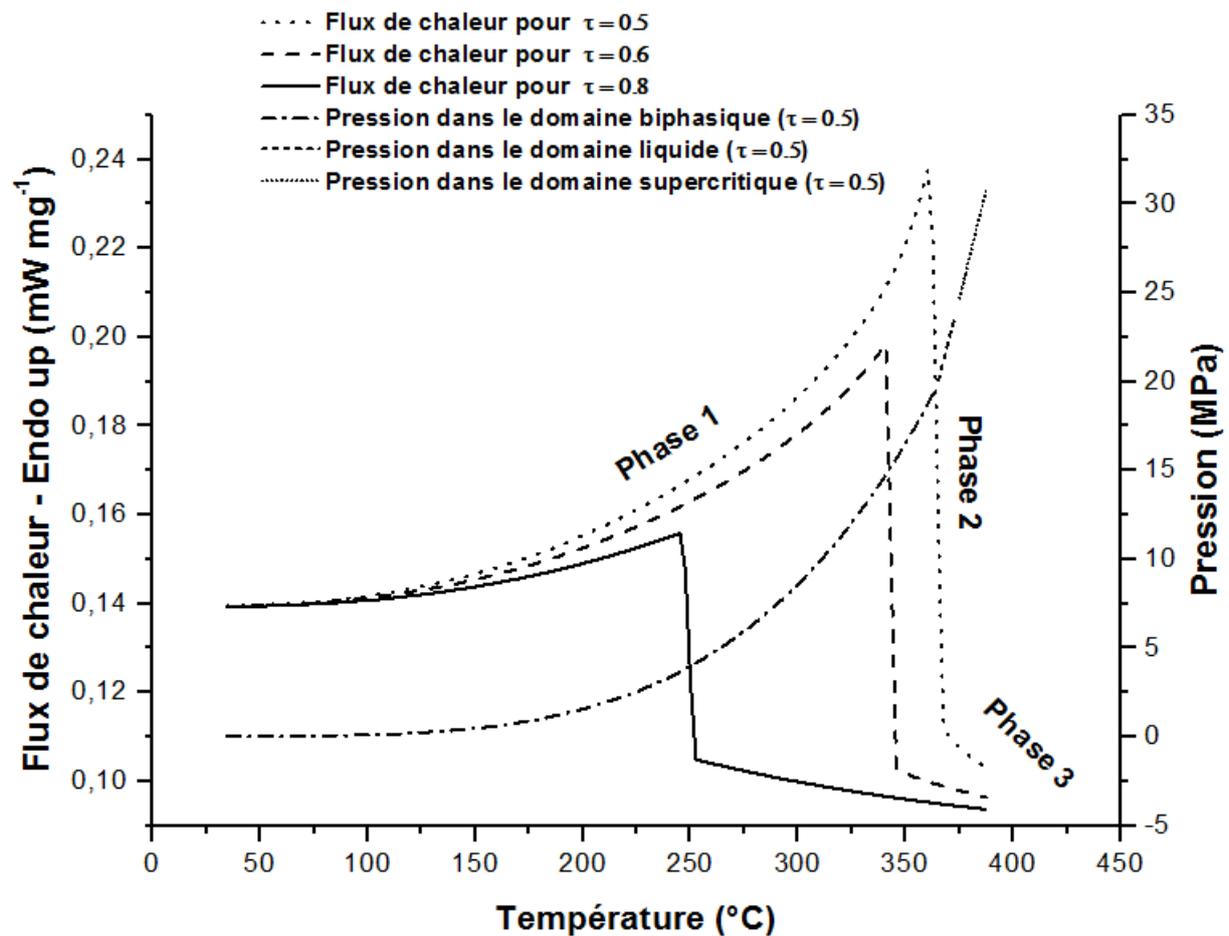


Figure I.4.13 – Évolution du flux de chaleur du NIST, pour les taux de remplissage 0.5, 0.6 et 0.8 (axe vertical gauche). Évolution de la pression (NIST) en fonction de la température, pour un taux de remplissage de 0.5 (axe vertical droit).

L'évolution du flux de chaleur reçu par l'eau peut être divisée en 3 grandes phases : Une phase d'augmentation jusqu'à un maximum (phase1), suivi d'une phase de « chute brutale »(phase2) et enfin une phase de baisse (phase3). Comme on peut le voir dans l'équation I.4.3, le flux de chaleur est relié à l'énergie interne de l'eau par le ratio  $\frac{\Delta U}{\Delta T}$ , qui correspond à la pente de l'évolution de l'énergie interne avec la température représentée sur la Figure I.4.14. Lorsqu'on observe ce graphe, on retrouve les trois phases précédemment identifiées. La phase1 correspond à la première phase de l'évolution de l'énergie interne. Au cours de cette phase, on observe une augmentation de la pente, ce qui correspond à l'augmentation du flux de chaleur. La phase2 correspond à la deuxième phase de l'évolution de l'énergie interne au cours de laquelle une rupture de pente négative est observée. Cela se traduit par la forte baisse du flux de chaleur. Dans la troisième phase (phase3), la pente de l'énergie interne diminue, mais reste positive, ce qui entraîne une baisse du flux de chaleur.

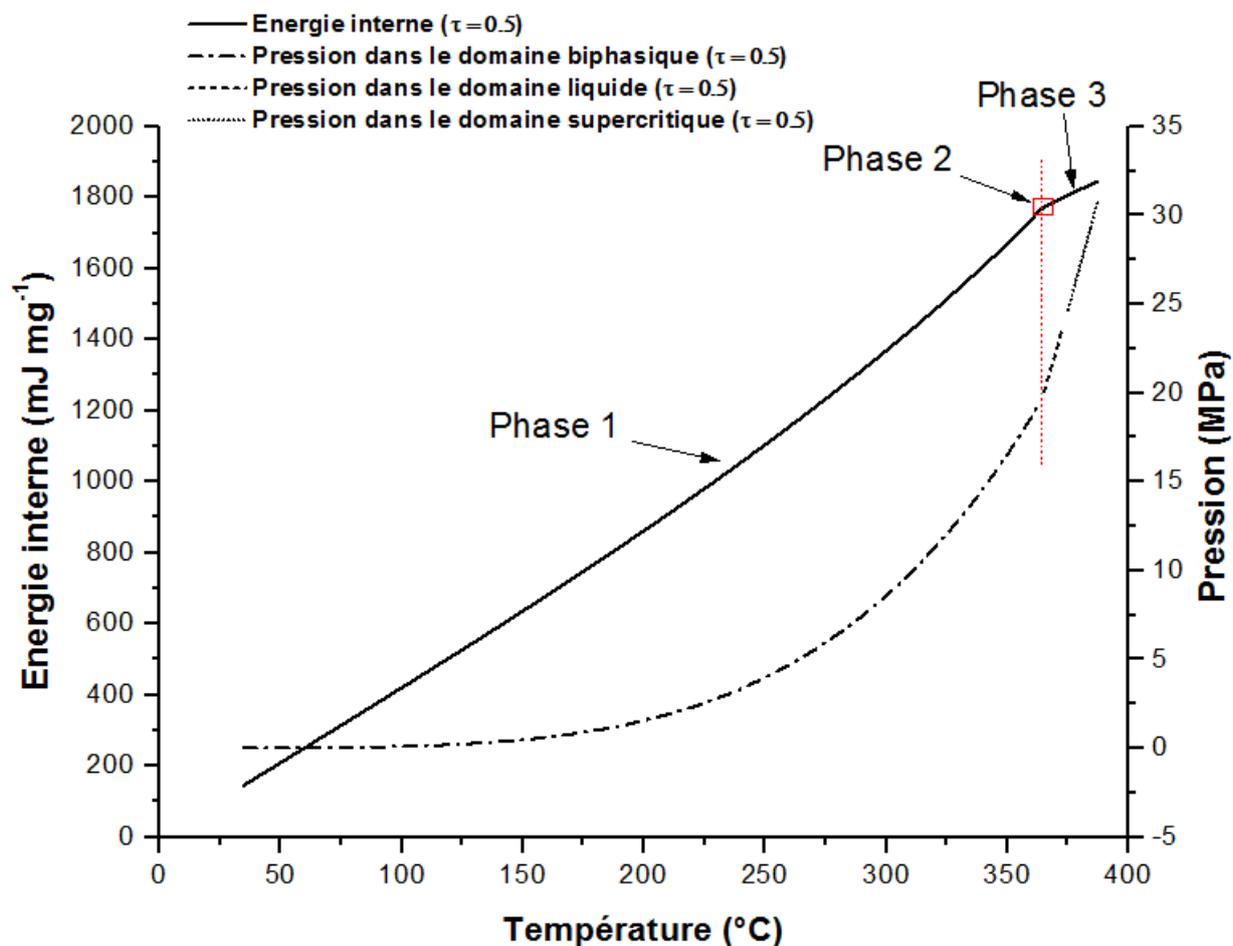


Figure I.4.14 – Évolution de l'énergie interne (Axe vertical gauche) et de la pression (axe vertical droit) en fonction de la température pour  $\tau = 0,5$ .

Sur le diagramme de phase présent sur la Figure I.4.13, on peut voir qu'il existe deux transitions de phase : la première est la transition du diphasique vers l'état liquide au cours de laquelle l'eau passe d'un domaine dans lequel coexistent la phase liquide et la phase vapeur, à un domaine exclusivement liquide. La seconde transition est la transition liquide vers l'état supercritique, au cours de laquelle, l'eau passe d'un état exclusivement liquide à un nouvel état appelé supercritique. La rupture de pente observée sur la courbe d'évolution de l'énergie interne (phase2) coïncide avec la transition diphasique-liquide, qui est une transition exothermique. C'est cette exothermie qui est responsable de la « chute brutale » du flux de chaleur observée. Lors de la transition liquide-supercritique, aucun phénomène thermodynamique particulier n'est observé. Cette observation est en accord avec l'affirmation selon laquelle la transition liquide-supercritique serait plus le résultat d'une évolution de phase que d'un changement de phase à proprement parler.

La compréhension de l'évolution de l'énergie avec la température nécessite la connaissance de l'évolution de la structure de l'eau avec la température. En effet, l'énergie interne d'un système peut être divisée en deux parties : l'énergie cinétique microscopique, correspondant aux mouvements des particules dans le système, l'énergie potentielle microscopique, due à l'interaction entre les particules. Les valeurs de ces deux

énergies évoluent en fonction de la structure de l'eau. L'effet combiné de la température et de pression, conduit à une diminution du nombre de liaisons hydrogène. Ceci conduit à l'apparition de deux phénomènes : dilatation et l'évaporation de l'eau. Ces phénomènes conduisent à une augmentation à la fois de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, et donc de l'énergie interne de notre système.

La Figure I.4.15 montre l'évolution de la fraction vapeur, en fonction de la température. Dans la première partie de la courbe, lorsque la température et la pression augmentent, la fraction de vapeur diminue. À l'approche de la transition diphasique-liquide, il y a une diminution de la fraction de vapeur, ce qui correspond à un phénomène de condensation. Ceci est en accord avec l'augmentation du nombre de liaisons hydrogène à haute pression, mentionné par Yamaguchi et al [84] et Gorbaty et al [85]. Ces observations décrivent deux comportements distincts de l'eau vis-à-vis de la température et de la pression. L'augmentation de la température entraîne une fragilisation des liaisons hydrogène, une distorsion de la structure tétraédrique de l'eau, puis une rupture des liaisons hydrogène entraînant une perte de la structure tétraédrique. Cela provoque la dilatation de l'eau, conduisant à une augmentation de son volume. L'eau vient alors comprimer le gaz comme un piston, ce qui conduit à une augmentation de pression. L'évaporation augmente le nombre de molécules de gaz dans un volume limité. Cela se traduit également par une augmentation de pression. Dans un premier temps, l'augmentation de la pression contribue à la fragilisation de la structure tétraédrique et à la rupture des liaisons hydrogène. Puis, dans un second temps, lorsque la pression est supérieure à la pression de vapeur saturante, l'inversion de l'effet de pression se produit. À cet instant, la pression contribue à la consolidation des liaisons hydrogène restant et des structures existantes. Cette inversion de l'effet de la pression conduit à une re-condensation de la vapeur responsable de la transition diphasique vers le liquide.

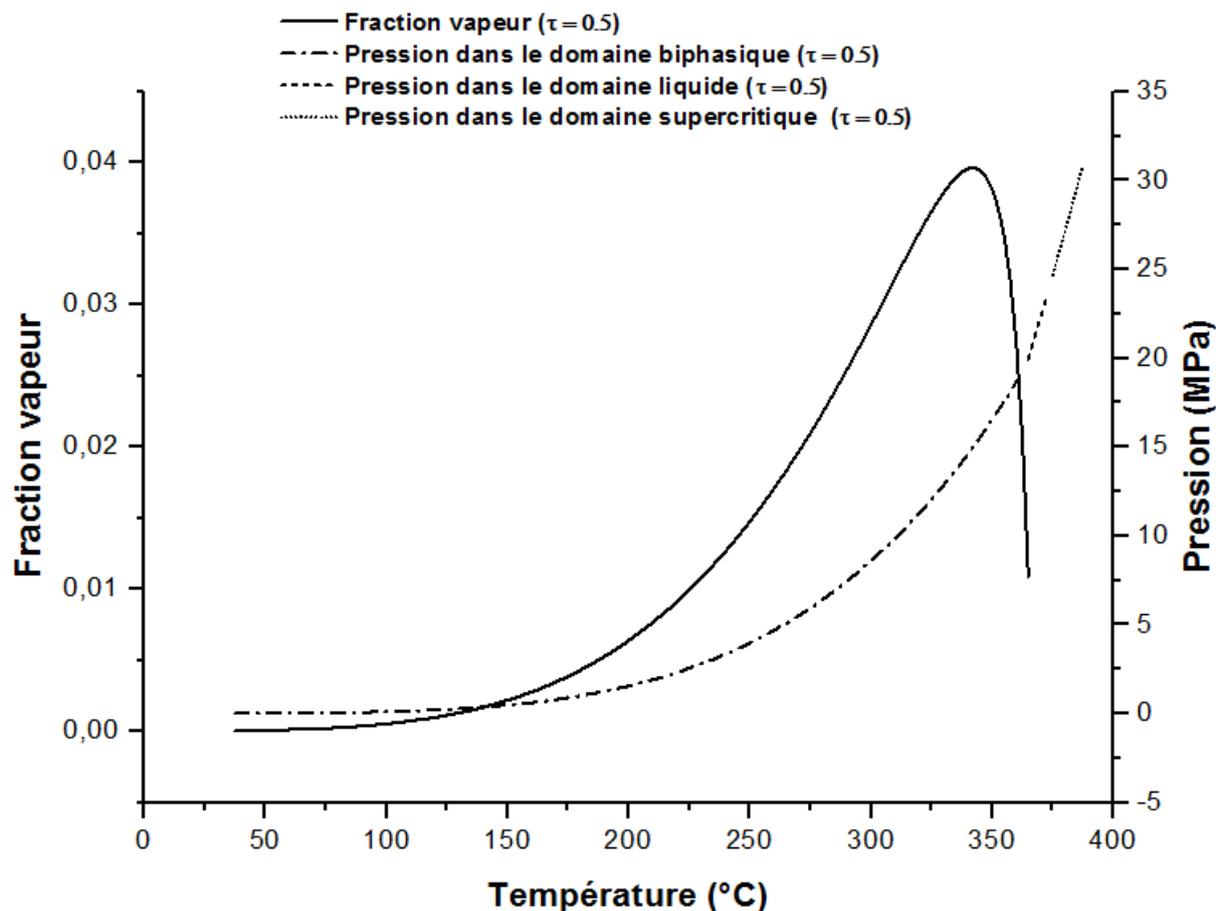


Figure I.4.15 – Évolution de la fraction de vapeur du NIST (axe vertical gauche) et évolution de la pression (axe vertical droit) en fonction de la température, pour un  $\tau = 0,5$ .

**Influence du taux de remplissage** L'influence du taux de remplissage peut être observée dès la phase1. En effet, lorsque le taux de remplissage augmente, la phase1 se raccourcit, par conséquent, la phase2 apparaît à des températures plus basses (voir Figure I.4.16). Pour les taux de remplissage 0,5, 0,6 et 0,8, les températures de la « chute brutale » (phase2) sont respectivement 360 °C, 340 °C et 245 °C. Les amplitudes de variation (différence entre les flux de chaleur aux extrémités de la phase) du flux dans la phase 1 sont respectivement  $0,098 \text{ W.g}^{-1}$ ,  $0,056 \text{ W.g}^{-1}$  et  $0,011 \text{ W.g}^{-1}$ . La variation du taux de remplissage a également un effet sur l'amplitude de la phase2. Pour les taux de remplissage 0,5, 0,6 et 0,8, les amplitudes de variation dans la phase 2 sont respectivement  $0,126 \text{ W.g}^{-1}$ ,  $0,093 \text{ W.g}^{-1}$  et  $0,05 \text{ W.g}^{-1}$ . L'effet du taux de remplissage est lié au volume libre. En effet, le volume interne du creuset étant fixe, lorsque le taux de remplissage augmente, le Volume libre diminue. Les molécules d'eau dilatées et évaporées sont confinées dans un volume de plus en plus faible, ce qui conduit à une baisse de la température et de la pression de re-condensation.

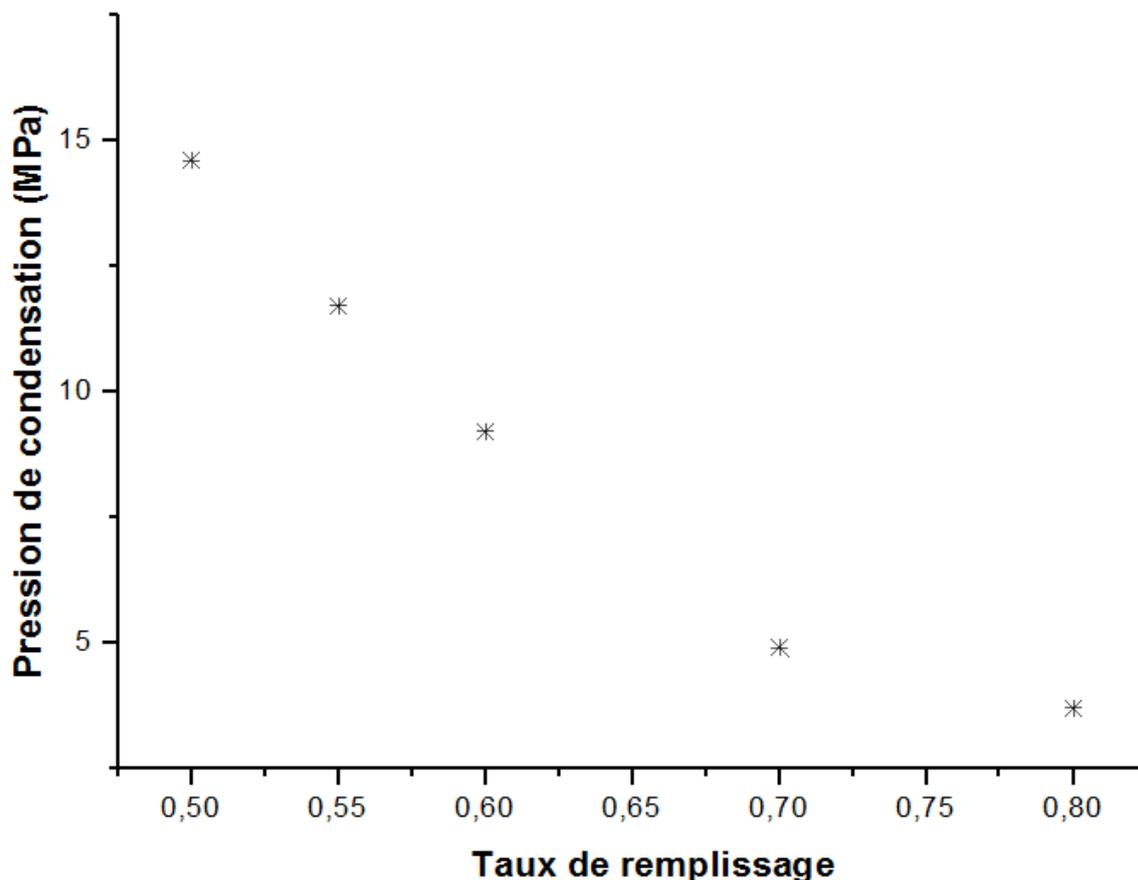


Figure I.4.16 – Evolution de la pression d'occurrence de la « chute brutale de la fraction vapeur.

### I.4.3 Décomposition hydrothermale des résines époxydes polymérisées

Lorsque le composite est mis en contact avec l'eau, trois phénomènes principaux vont conduire à la décomposition de la résine. Ce sont : la diffusion de la chaleur dans la résine, la diffusion des espèces (l'eau) dans le réseau polymère et les réactions chimiques. Ces trois phénomènes interviennent simultanément.

#### I.4.3.1 Le processus de diffusion de la chaleur

On trouve dans la littérature de nombreuses études sur les propriétés thermiques des polymères. Cependant, la plupart des auteurs se sont focalisés sur l'étude des propriétés thermiques lors du procédé de cuisson des polymères. Très peu d'études à notre connaissance ont été consacrées à la détermination des propriétés thermiques des résines époxydes réticulées. On peut notamment citer celle de Lecointe [86] qui a réalisé des mesures de propriétés thermiques d'une résine époxyde réticulée. La conductivité thermique a été mesurée jusqu'à une température de 150 °C. La valeur déterminée lors

de cette étude est  $\lambda = 0.22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Une expression empirique de la capacité calorifique a aussi été déterminée :

$$C_p(T) = 816,29 + 13.35109 \times T - 0,036553 \times T^2 \quad (\text{I.4.8})$$

Les propriétés thermiques ainsi déterminées peuvent être utilisées pour prédire les transferts thermiques dans la résine.

On peut ainsi, dans certains cas, déterminer le flux de chaleur traversant un échantillon de résine lorsqu'il est chauffé (Équation I.4.9).

$$\phi = m.C_p(T) \cdot \frac{dT}{dt} \quad (\text{I.4.9})$$

$\Phi(\text{W.g}^{-1})$  étant le flux de chaleur reçu par la résine,  $m(\text{g})$  la masse de résine,  $T(^{\circ}\text{C})$  la température et  $t$  le temps.

Si un échantillon de résine à une certaine température est plongé dans un milieu à une autre température, un gradient de température va s'établir à l'intérieur de la résine. On dit que le corps subit un processus de conduction thermique transitoire. Ce gradient de température peut également être déterminé à l'aide des propriétés thermiques de la résine. L'échantillon de résine de température initiale  $T_r^i$  au temps  $t = 0$ , plongé dans un fluide à une température  $T_f$  supérieure à  $T_r^i$ , la chaleur va se propager à l'intérieur de la résine. Le gradient de température à l'intérieur de la résine va générer un flux de chaleur. Le flux de chaleur de la surface de la plaque est estimé par le coefficient de transfert thermique  $\alpha(\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1})$  du fluide et par la différence de température entre la surface de plaque et le fluide. Avec le temps, l'écart de température diminue et converge de façon asymptotique de la surface au centre de la plaque vers la température du fluide  $T_f$ .

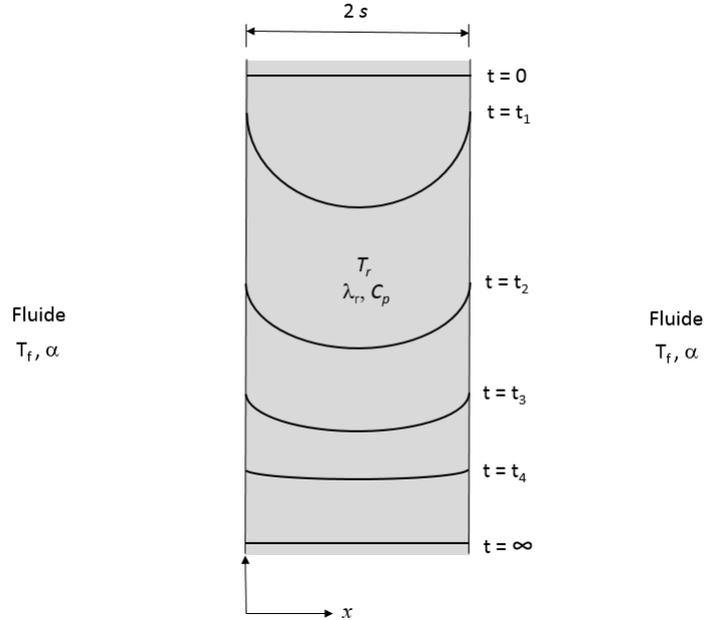


Figure I.4.17 – Profil de température dû aux échanges thermiques d'une résine plongée dans un fluide plus chaud.

Si l'on considère une plaque plane de résine de longueur infinie et de dimension  $2s$  (cf. Figure I.4.17), une façon de simplifier le système consiste à considérer que seul le flux de chaleur dans la direction  $x$  est possible. L'équation différentielle de la chaleur permettant alors de calculer la distribution spatiale de la température est la suivante :

$$\frac{\partial T_r(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [a(T) \cdot T_r(x, t)] \quad (\text{I.4.10})$$

$a(T)$  représente la diffusivité thermique de la résine et est donné par l'équation I.4.11

$$a(T) = \frac{\lambda(T)}{\rho(T) \cdot C_p(T)} \quad (\text{I.4.11})$$

La solution analytique de l'équation pour système présenté ci-dessus peut être donnée sous la forme d'une série de Fourier :

$$T_r(x, t) = \sum_{i=1}^{\infty} [C_1 \cdot \cos(B \cdot x) + C_2 \cdot \sin(B \cdot x)] \cdot \exp(-a \cdot C_3 \cdot t) \quad (\text{I.4.12})$$

$B$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont des constantes déterminés en appliquant les conditions aux limites. Dans notre cas, la résolution de l'équation I.4.12 donne :

$$\frac{T_r - T_f}{T_r^i - T_f} = \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \left( \frac{1}{n} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot a \cdot t}{4 \cdot s^2}\right) \cdot \sin \frac{n \cdot \pi \cdot x}{2 \cdot s} \right) \quad (\text{I.4.13})$$

Avec  $n = 1, 3, 5$ . On définit le nombre Fourier ( $Fo$ ) et le nombre de Biot ( $Bi$ ) :

$$Fo = a \cdot \frac{t}{s^2} \quad (\text{I.4.14})$$

$$Bi = \alpha \cdot \frac{s}{\lambda} \quad (\text{I.4.15})$$

On définit également  $\Theta$  :

$$\frac{T_r - T_f}{T_r^i - T_f} \quad (\text{I.4.16})$$

La valeur de  $\Theta$  est déterminée en utilisant le diagramme de Gröber [87]. Ce diagramme donne les valeurs de  $\Theta$  en fonction de  $Fo$  et  $Bi$ .

### I.4.3.2 Processus de diffusion de l'eau dans les réseaux polymère

J.Verdu a rédigé un rapport sur l'effet de l'eau sur les plastiques [12]. Il reporte deux types d'actions qui se superposent en présence d'eau. Une action chimique et une action physique.

#### I.4.3.2.1 Action physique

L'action physique est décrite de façon macroscopique par les phénomènes de plastification et d'endommagement par gonflements différentiels. Elle est également décrite de façon microscopique par la théorie de la progression de site en site et par la théorie des volumes libres.

##### I.4.3.2.1.1 Description macroscopique

**La plastification** Elle est plus marquée dans le cas des polymères les plus hydrophiles, par exemple les polyamides et le polyépoxyde. Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et brisent les liaisons secondaires entre groupes polaires portés par des chaînes voisines pour établir des liaisons préférentielles avec eux (Figure I.4.18). Ce faisant, elles détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité moléculaire. La présence d'eau dans le réseau macromoléculaire entraîne un gonflement du matériau [12].

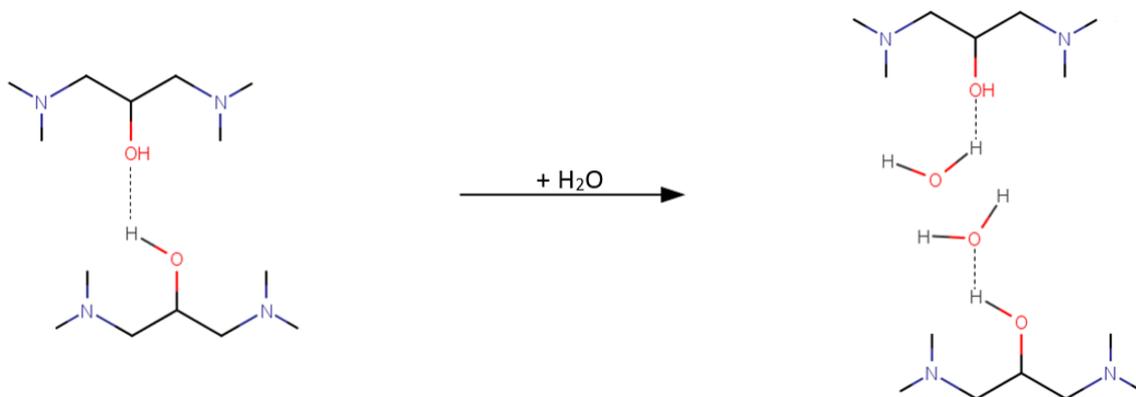


Figure I.4.18 – Schématisation du processus de plastification.

**L'endommagement différentiel** Comme mentionné précédemment, l'absorption d'eau entraîne un gonflement du matériau. À tout instant, un élément de volume donné, à une distance donnée de la surface, se trouve entre un élément de volume (plus proche de la surface) ayant absorbé plus d'eau que lui-même, et un élément de volume (plus proche du cœur) ayant absorbé moins d'eau. Il y a donc gonflement différentiel, ce qui génère des contraintes mécaniques. Il est facile de prévoir que cette contrainte est d'autant plus élevée que le gradient de concentration d'eau est lui-même élevé et que le matériau est rigide. Dans les composites à renfort fibreux du type verre ou carbone, la fibre minérale n'absorbe pas d'eau, il y a donc gonflement différentiel et développement de contraintes importantes à l'interface fibre-résine. À terme, si l'adhésion n'est pas suffisante, ces contraintes vont entraîner une décohésion et l'apparition d'un vide à l'interface. Ce phénomène a été fréquemment mis en évidence par microscopie électronique à balayage. L'eau pénétrant dans le matériau va donc utiliser ce vide pour migrer rapidement au sein de la pièce, ce qui accélère sa ruine. De plus, il existe généralement dans les composites industriels des micros vides, résultats d'un dégazage imparfait pendant la mise en œuvre, d'un défaut de mouillage ou encore de la relaxation des contraintes induites par la mise en œuvre. Ces micros vides tendent à accueillir les molécules d'eau et deviennent des micros poches d'eau. Dès lors, les chocs thermiques, positifs ou négatifs, entraînant l'ébullition ou la solidification de l'eau, induisent des contraintes intenses à la surface de ces micros poches, conduisant éventuellement à la création de micros fissures. Ces micros cavités croissent en volume, entraînant la formation de cloques (Figure I.4.19). Il peut ensuite y avoir formation d'un réseau de fissures et coalescence de celui-ci.

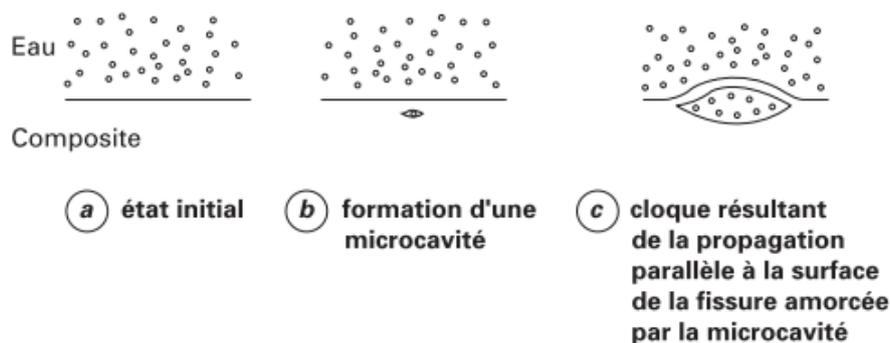


Figure I.4.19 – Schématisation successive de la formation de cloques [12].

**I.4.3.2.1.2 Description microscopique** Apicella et al [88] ont identifié trois modes d'interaction de l'eau avec la résine : l'adsorption sur les centres hydrophiles, la condensation dans les fissures et les vides, l'absorption dans le réseau polymère.

Dutta [89] a suggéré un scénario dans lequel l'eau est d'abord absorbée par le polymère. Une partie de cette eau participe ensuite à la réaction de solvolysse.

**Théorie de la progression de sites en sites** Durier [90] décrit cette théorie comme celle dans laquelle l'eau doit être vue comme étant un agencement de molécules individuelles, non liées entre elles comme dans un gaz. Lorsque l'eau est au contact du polymère, les molécules d'eau interagissent par des liaisons hydrogène faibles, avec des sites privilégiés, situés sur les chaînes polymères, elles sont ainsi ralenties pour aller de site en site.

Tcharkhtchi et al [91] ont appliqué cette théorie et proposent ainsi un modèle dans lequel la cinétique de la diffusion de l'eau dans le polymère est gouvernée par l'équilibre d'association-dissociation polymère-eau. En effet, une molécule qui diffuse rencontre un premier site et y établit une liaison hydrogène, puis s'en dissocie et va diffuser. Un second site va la lier, jusqu'à ce que l'agitation (thermique) la libère et elle va de nouveau diffuser vers un autre site du polymère.

Dans le même ordre d'idées, Gaudichet-Morin [92] montre que pour qu'une molécule d'eau se fixe temporairement, il faut qu'elle puisse établir deux liaisons, une par atome d'hydrogène (celle établie entre l'atome d'oxygène et la molécule d'eau étant négligée).

**Théorie des volumes libres** Les microcavités présentes dans les polymères et décrites par Verdu [12] sont considérées ici comme étant des volumes libres. Ce volume libre dépend de l'état thermodynamique du réseau et il est minimum lorsque le réseau est à l'équilibre. En fonction de la taille de ces interstices, de petites molécules peuvent venir s'y loger et diffuser. Damian et al [93] ont étudié la diffusion de l'eau et de gaz dans une série de réseaux polymères contenant différents taux de volumes libres, et ont mis en évidence que la diffusion n'est pas gouvernée uniquement par la nature chimique

des espèces, mais aussi par le taux de volume libre. Tous deux agissent comme des sites d'interactions spécifiques, l'augmentation de leur nombre fait donc augmenter la solubilité et diminuer le coefficient de diffusion des polymères.

#### **I.4.3.2.2 Action chimique**

L'action chimique est celle de l'hydrolyse qui a été décrite plus haut dans la Partie I.4.3. L'hydrolyse est responsable de la propagation des fissures formées au sein du matériau. En effet, la formation de fissures entraîne l'apparition de poches internes dans lesquelles l'eau s'infiltré. L'hydrolyse va se produire dans ces poches et l'eau va se charger en petites molécules qui se dissolvent préférentiellement dans ces poches d'eau. La pression osmotique de la poche va ainsi augmenter jusqu'à ce que la contrainte au front de fissure atteigne la valeur seuil au-delà de laquelle la fissure se propage.

#### **I.4.3.2.3 Influence de la présence de fibres**

On sait que l'eau ne diffuse pas dans les fibres. Cependant, la présence de fibre va modifier le chemin de diffusion de l'eau, il y aura apparition de chemins préférentiels. Ces chemins préférentiels vont dépendre, de la cohésion fibres-matrice, de l'orientation des fibres et du type de drapage du matériau composite.

### **I.4.3.3 Les réactions de décomposition**

La dégradation de la résine se produit principalement par deux voies : la réaction avec les molécules d'eau et les réactions thermiques qui se produisent sous l'effet de la température. À notre connaissance, très peu d'auteurs ont proposé des mécanismes de dégradation des résines époxydes en conditions hydrothermales. Nous avons trouvé plus d'études qui étudient les réactions thermiques observées dans le cas de la pyrolyse. Les réactions thermiques qui se produisent dans le cas de la pyrolyse sont également susceptibles de se produire dans le cas de la solvolysé.

Selon Keenan et al [13], la dégradation des résines époxydes polymérisées peut être séparée en deux groupes : le processus de dégradation à basse température ( $< 225^\circ$ ) et le processus de dégradation à haute température ( $> 225^\circ$ ) [13].

#### **I.4.3.3.1 Décomposition à basse température ( $< 225^\circ$ )**

Keenan et al [13] ont étudié la dégradation par pyrolyse d'une résine époxyde à base de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) durci avec le p,p'-diaminodiphenylmethane (DDM). Ils proposent un mécanisme qui soutient la thèse d'une étape initiale de déshydratation ainsi que celle de la formation de radicaux (Figure I.4.20).

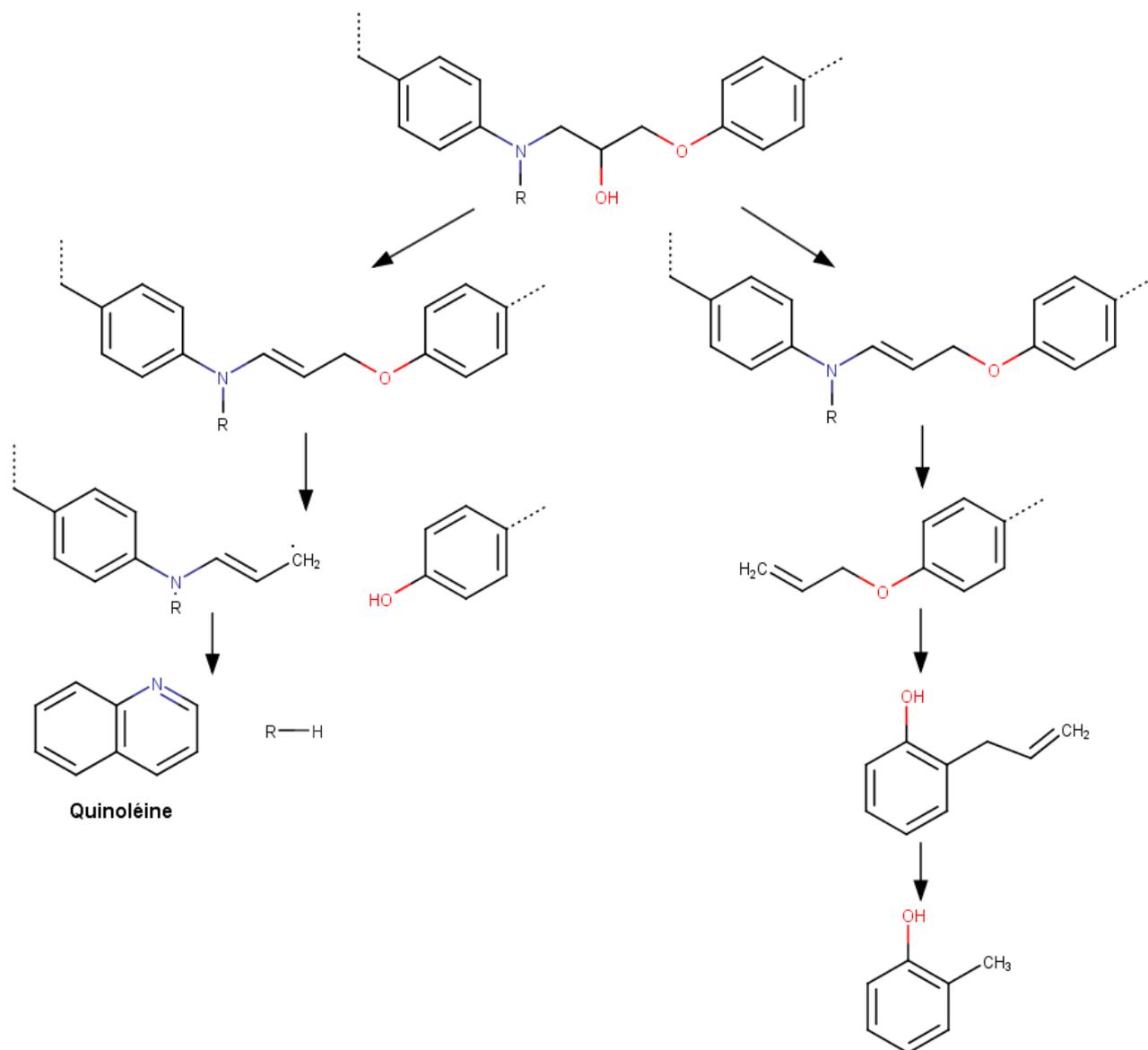
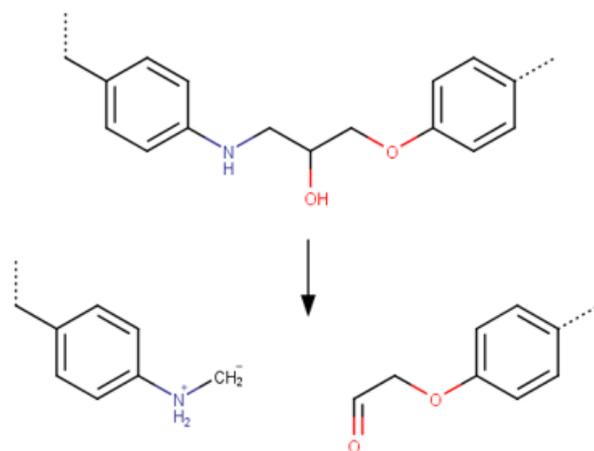


Figure I.4.20 – Schéma de dégradation proposé par Keenan et al pour une résine époxyde polymérisée avec une amine [13].



**Réaction de déshydratation (II)**

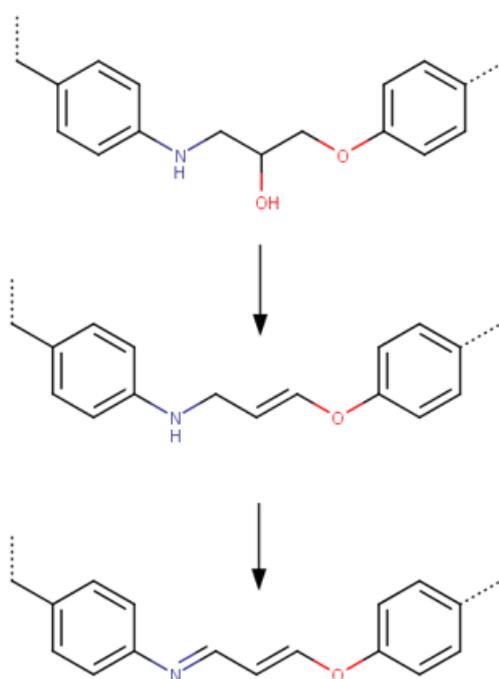


Figure I.4.21 – Schéma de dégradation proposé par Patterson-Jones et al [14] pour des résines époxydes polymérisée avec des amines.

Dante et al [94], dans leur étude sur la dégradation d'une résine époxyde polymérisée avec amine mettent en évidence la présence de groupements N-oxime et de groupements carbonyles. Ils proposent un mécanisme de dégradation dans lequel, la formation du groupement N-oxime serait dû à la déshydratation d'un groupement hydroxylamine, qui lui même proviendrait d'une substitution sur une amine tertiaire de la résine polymérisée [94].

Patterson-Jones et al [95] ont étudié la dégradation d'une résine à base de diglycidyl éther de bisphénol A et de diamino diphenylmethane (DDM). Ils ont ainsi pu identifier deux processus de dégradation : dégradation par rupture nucléophile (réaction I), et dégradation par déshydratation (réaction II) (Figure I.4.21). L'analyse des produits de dégradations montre la présence de benzofurane et de méthyle amine parmi les produits

majoritaires, ce qui implique que la rupture de la liaison C-N est largement limitée par la réaction I. Cela implique également que la réaction I intervient à température plus basse que la réaction II [96].

Weirong Dang et al [15, 16] ont étudié la solvolysé de deux résines époxydes de type bisphénol F dans l'acide nitrique à 80°C. À partir de l'analyse des produits de solvolysé, ils déduisent des sites d'attaques probables de la résine. Dans les deux cas de résine étudiés, la décomposition de la résine se traduit par la rupture des liaisons C-N et par l'attaque d'un noyau aromatique par les ions nitroniums.

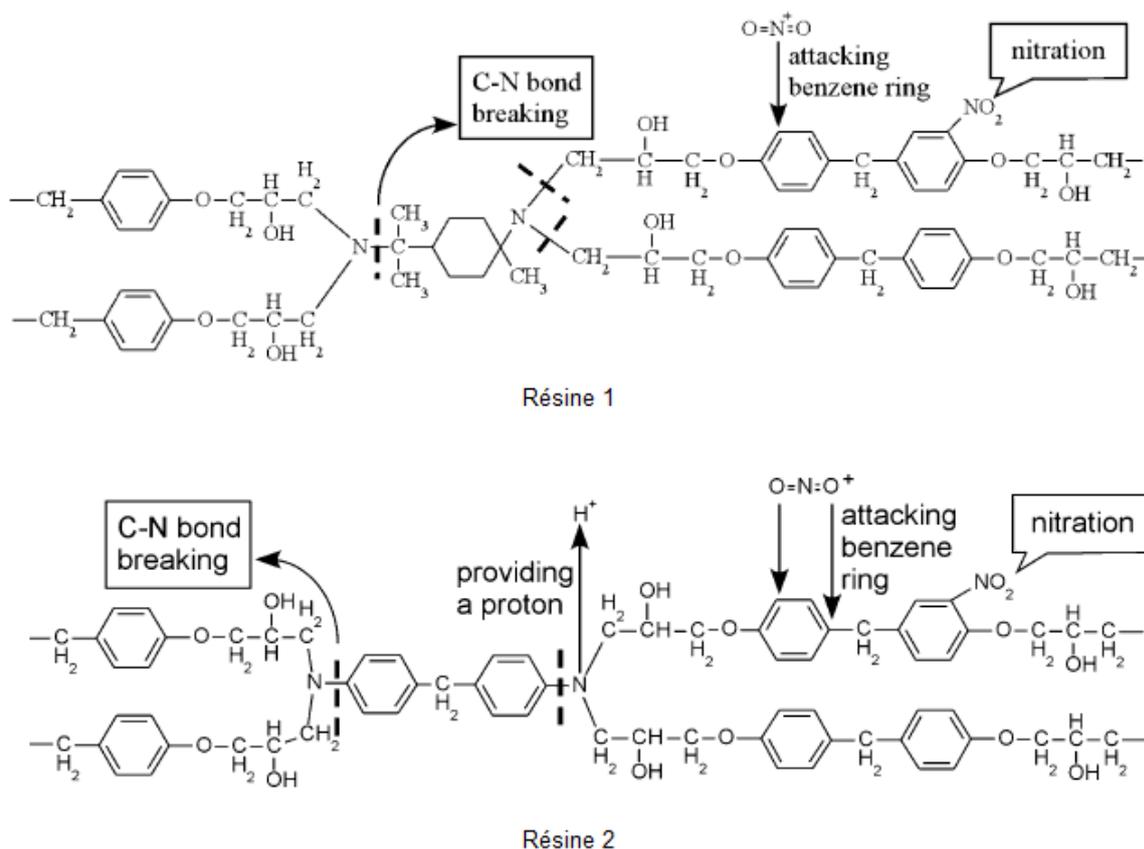


Figure I.4.22 – Voies de décomposition de deux la résine époxyde dans l'acide nitrique [15, 16].

#### I.4.3.3.2 Décomposition à haute température (> 225 °)

El Gersifi et al [17] on étudié la glycolysé à 245 °C d'une résine époxy-amine par du diglycyléther (DEG). Ils proposent deux voies de décomposition pour de la résine (Figure I.4.23). Une voie conduisant à la formation d'un dérivé phénolique (Voie 1) et une seconde voie conduisant à la formation d'éther aromatique (Voie 2).

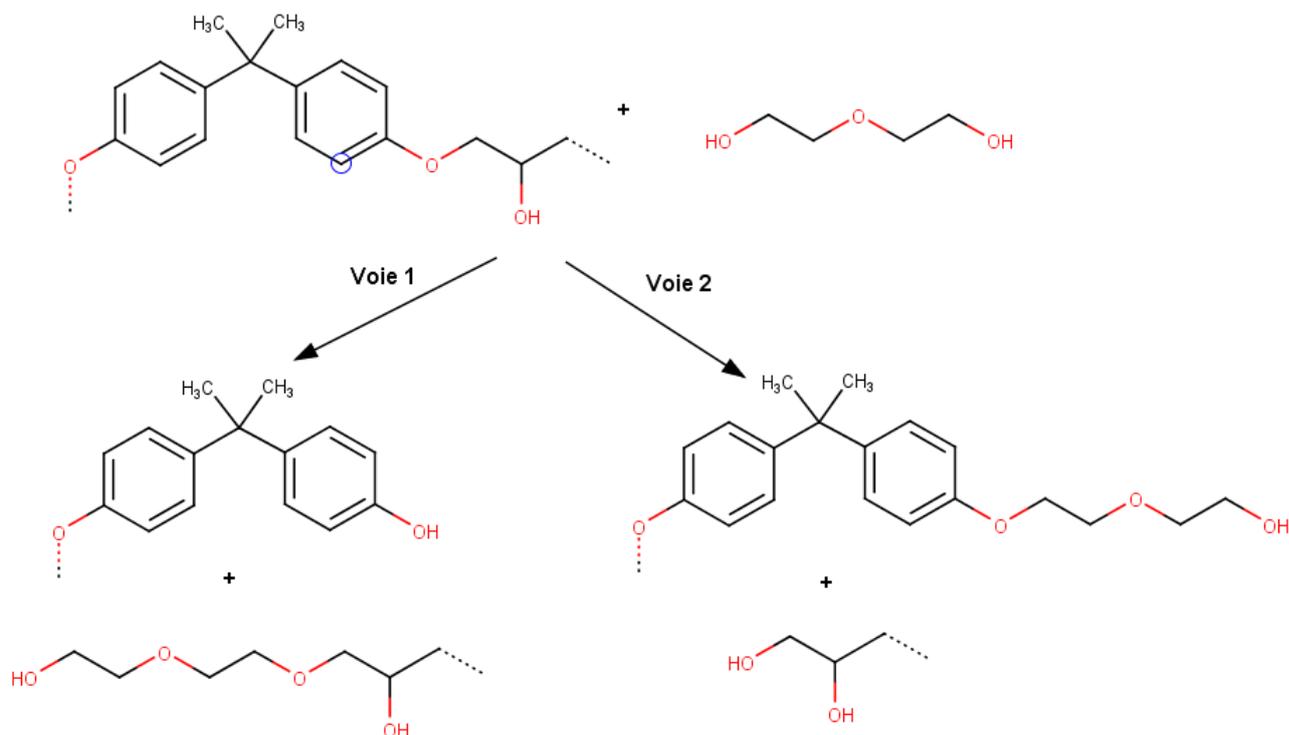


Figure I.4.23 – Voies de décomposition de la résine époxyde-amine par du diglycyléther [17].

Hua Yan et al [18] ont étudié l'alcoololyse d'une résine époxyde, composée de tetraglycidyl 4,4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM), "polymérisée" avec du 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS). Le solvant utilisé est le 1-propanol entre 280 °C et 340 °C. Ils décrivent la décomposition de la résine époxyde comme étant composée d'une série de réactions consécutives. Certains produits de dégradation sont des produits intermédiaires, et d'autres sont des produits finaux. La proportion des produits intermédiaires est affectée par la compétition entre le processus de formation et le processus de dégradation ou par des réactions secondaires. La caractéristique typique des réactions consécutives est que la proportion d'un produit intermédiaire a une valeur maximale au cours de tout le processus, tandis que la proportion d'un produit final augmente. Dans leur étude, Hua Yan et al [18] identifient le 4,4'-diaminodiphenylsulfone et l'aniline comme des produits intermédiaires. Le 4-amino-N-(2-méthylphényl)benzenesulfonamide et le N-propylbenzenamine sont des produits finaux. À la lumière de ces observations, ils proposent des voies de dégradation de leur résine (Figures I.4.24, I.4.25, I.4.26).

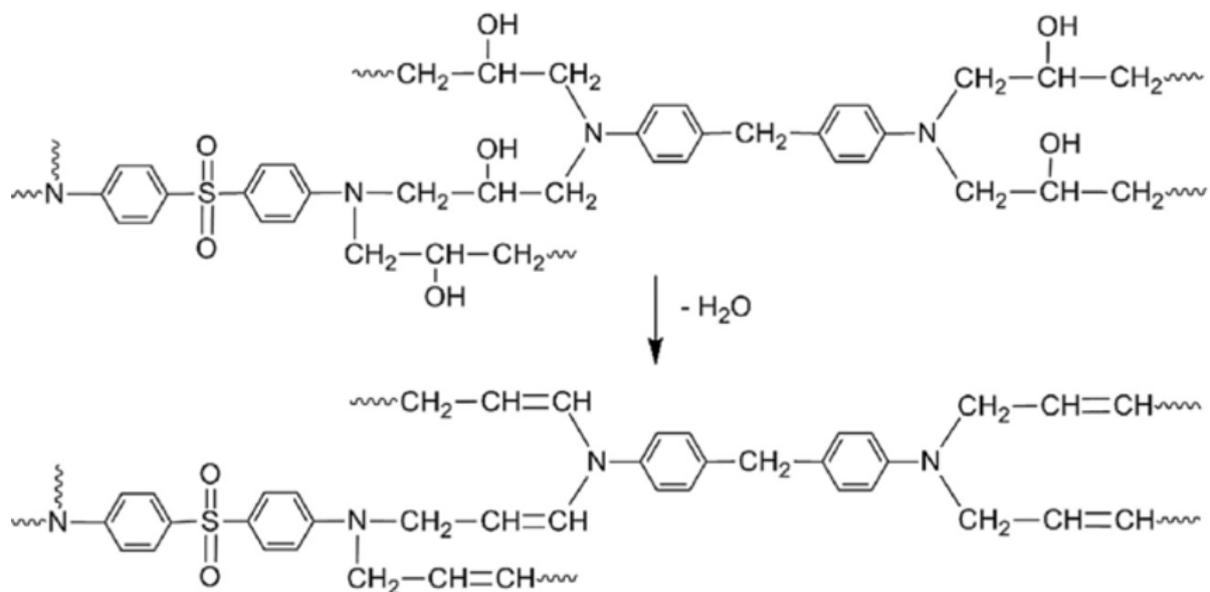


Figure I.4.24 – Élimination d'eau à partir des groupements alcool secondaire [18]

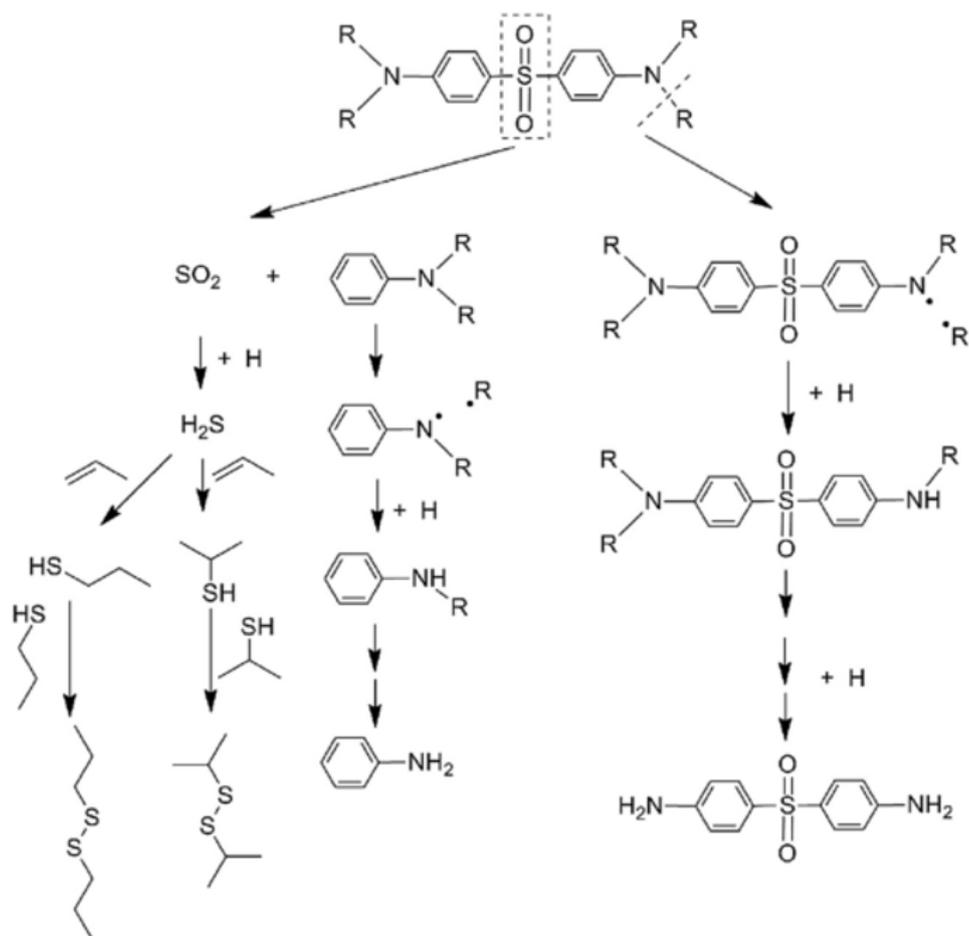


Figure I.4.25 – Scission du groupement diaminodiphenylsulfone [18].

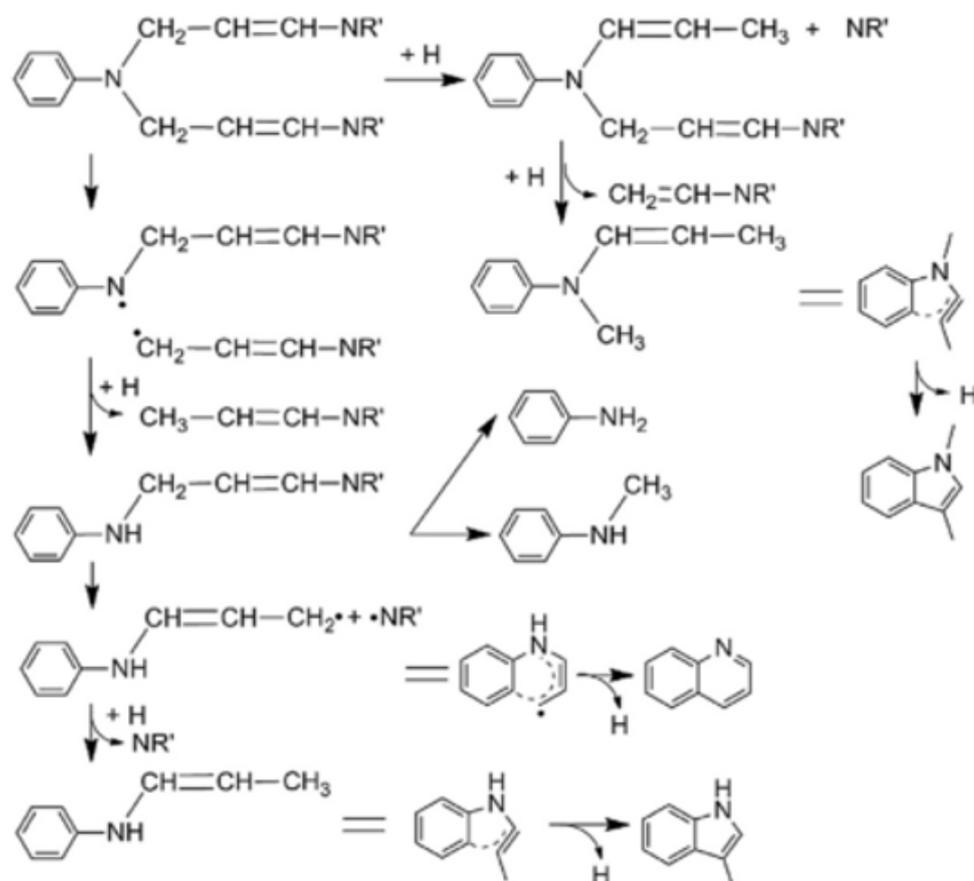


Figure I.4.26 – Mécanismes possibles de dégradation des liaisons allyliques [18].

#### I.4.3.4 Étude de la cinétique de dégradation

L'étude de la cinétique de dégradation est une étape indispensable à la compréhension et à l'optimisation du procédé de solvolysé. En effet, l'étude de la cinétique permet d'agir sur le facteur temps, qui est un paramètre important pour la viabilité d'un procédé au niveau industriel. La solvolysé peut être étudiée en considérant une cinétique de dégradation globale tel que cela est pratiqué dans la plupart des publications. Une autre approche mentionnée par El Ghazzaoui [19] dans sa thèse, consiste à considérer la dégradation comme une combinaison de trois phénomènes : la réaction chimique, le transfert de masse et le transfert de chaleur (Figure I.4.27). Trois études cinétiques doivent donc être effectuées de façons distinctes dans ce cas. Une compréhension fine de la cinétique globale résulte de la combinaison de ces trois études.

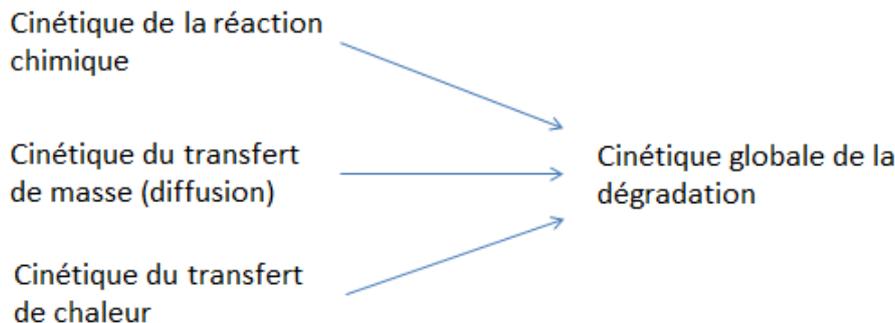


Figure I.4.27 – Cinétique globale de la solvolysse [19].

#### I.4.3.4.1 Cinétique massique de la réaction de décomposition

El Ghazzaoui [19] a étudié la cinétique de dégradation de deux résines époxydes polymérisées (Hexply914 et RTM6) dans l'eau sous-critique par un modèle de cinétique globale (Équation I.4.17).

$$\frac{dw}{dt} = -kw^n \quad (\text{I.4.17})$$

Où  $w$  est le pourcentage de résine restante,  $k$  est la constante de vitesse,  $t$  est le temps, et  $n$  est l'ordre de la réaction. En remplaçant  $k$  par une expression de type loi d'Arrhenius (Equation I.4.18), en intégrant l'équation obtenue pour  $n > 1$  et en considérant un pourcentage de résine initial de 100 %, elle obtient l'Equation I.4.19. Les paramètres cinétiques sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.4.18})$$

Avec  $k_0$  le facteur pré-exponentiel et  $E_a$  l'énergie d'activation.

$$\ln(w) = \left(-\frac{1}{n-1}\right) \ln\left(1 + (n-1)k_0 t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right) \quad (\text{I.4.19})$$

Dans le cas de la Hexply914, El Ghazzaoui [19] trouve un facteur pré-exponentiel de  $14,4 \times 10^{75} \text{ s}^{-1}$  et une énergie d'activation de  $868,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . L'ordre de la réaction, quant à lui, varie respectivement de 1,8 à 5,97 entre  $310 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $340 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dans le cas de la RTM6, El Ghazzaoui [19] trouve un facteur pré-exponentiel de  $26,58 \times 10^{39} \text{ s}^{-1}$  et une énergie d'activation de  $507,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . L'ordre de la réaction, quant à lui varie respectivement de 1,48 à 3,5 entre  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Yuyan Liu et al [59] ont également étudié la cinétique de dégradation d'une résine époxyde entre  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ils étudient également un modèle global de cinétique massique. Ils font l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1. L'équation I.4.17 devient alors :

$$\frac{dw}{dt} = -kw \quad (\text{I.4.20})$$

Ils font également l'hypothèse que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la

résine est proportionnelle à la concentration de résine restante, ce qui conduit à :

$$T_g = A^{(-kt)+B} \quad (\text{I.4.21})$$

Ou A est le facteur pré-exponentiel et B est la constante de réaction.

La connaissance de la  $T_g$  à différents temps pour une température donnée permet d'obtenir la constante de vitesse  $k$  à cette température. L'énergie d'activation peut être déterminée d'après la loi d'Arrhénius (Équation I.4.18) et connaissant la constante de vitesse. Yuyan Liu et al [59] trouvent ainsi une énergie d'activation de  $123,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour la décomposition de résine époxyde "polymérisée". Cette valeur est inférieure à celles trouvées par El Ghazzaoui [19], mais reste du même ordre de grandeur.

Pinero-Hernanz et al [31] ont également étudié la cinétique de dégradation d'un composite carbone pré-imprégné, à matrice époxyde. La réaction de dégradation a été réalisée dans l'eau entre  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ils mentionnent qu'une des difficultés qui apparaît lors de l'étude de la cinétique est que les étapes de montée en température et de refroidissement peuvent influencer la courbe de dégradation. Ils montrent cependant que, dans leur cas, pendant ces étapes, la solubilité des produits de réaction dans le milieu aqueux est faible et, de ce fait, le transfert de masse de la matrice polymère vers le fluide est fortement limité. Par conséquent, le taux de dégradation est faible. Le modèle de cinétique utilisé ici est également un modèle de cinétique massique globale (Équation I.4.17). Ils font l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1. L'Equation I.4.20 devient après intégration :

$$w = \frac{w_0}{1 + kw_0t} \quad (\text{I.4.22})$$

Avec  $w_0$  la concentration initiale de résine.

Ils utilisent la loi d'Arrhénius et trouvent un facteur pré-exponentiel de  $24,398 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$  et une énergie d'activation de  $35,502 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur d'énergie d'activation est comparable à celle trouvée par Yuyan Liu et al [59], mais elle est très faible comparée à celles obtenues par El Ghazzaoui [19].

Plus récemment, Gong et al [97] ont étudié la cinétique d'hydrolyse d'une résine époxyde polymérisée, à des températures comprises entre  $300$  et  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ils ont obtenu une énergie d'activation de  $170,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Nous avons vu que la plupart des études se basent sur un modèle de cinétique globale. Cependant, avec cette approche, il est impossible d'identifier les processus qui pilotent la dégradation. Il est donc nécessaire d'étudier la cinétique des différents processus.

#### I.4.3.4.2 Étude de la cinétique de diffusion de l'eau dans les réseaux polymères

Il existe plusieurs méthodes expérimentales d'étude de la diffusion.

Gravimétrie Elle consiste tout simplement à peser les échantillons de matière à différentes étapes, afin de déterminer la masse d'eau prise. On détermine généralement la masse initiale de matière ( $M_0$ ), la masse à différents instants  $t$  ( $M_t$ ) et la masse à l'équilibre ( $M_\infty$ ).

FTIR La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée depuis quelques années, pour suivre les interactions polymère-solvant et en déduire les lois de diffusion d'eau dans les résines. Cela permet donc d'avoir accès à la concentration moyenne en eau au cours du temps. De plus, les liaisons des molécules d'eau ne vibrent pas aux mêmes fréquences selon leur environnement (molécule libre, simplement liée au polymère ou doublement lié) et l'on arrive ainsi à quantifier (par l'amplitude des pics d'absorbance correspondants) les différents types de molécules d'eau au cours de la diffusion.

RMN La résonance magnétique nucléaire est utilisée ici pour faire la différence entre les types de molécules d'eau. En effet, les liaisons inter-atomiques ne vibrent pas aux mêmes fréquences en fonction de leur environnement. Popineau et al [98] ont ainsi fait diffuser de l'eau deutérée (échantillons de  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ), afin de mesurer le rapport des concentrations moyennes en eau libre et en eau liée au cours du temps.

Dans le cas de l'étude de la diffusion de l'eau dans les polymères, la plupart des études que nous avons trouvées utilisent la gravimétrie.

### I.4.3.5 Conclusion

L'utilisation des matériaux composite génère une quantité de plus en plus importante de déchets. De nombreuses études ont été menées ces dernières années afin de développer des procédés de valorisation de ces déchets. De tous les procédés de valorisation étudiés, le procédé de solvolysse à haute température est celui qui correspond le mieux un objectif de récupération de fibres longues. La plupart des études menées sur la solvolysse des résines époxydes se focalisent sur l'optimisation des paramètres du procédé. Très peu d'études traitent des mécanismes réactionnels, conduisant à la dégradation de résine. Ces études se contentent souvent de donner des chemins réactionnels, sans toutefois décrire les mécanismes de réactions. On trouve également, très peu d'études, qui traitent de la cinétique du procédé de solvolysse des résines époxydes. Ces études utilisent généralement des modèles de cinétique globale, qui ne permettent pas de décrire efficacement la cinétique de dégradation. Afin d'obtenir une description plus fine de la cinétique, il est nécessaire, d'étudier séparément, les trois aspects de la cinétique que sont : la diffusion de la chaleur, la diffusion de l'eau et la réaction chimique.

L'utilisation du procédé de solvolysse pour le recyclage des matériaux composite en est encore à sa phase d'étude en laboratoire. De nombreux aspect de ce procédé restent explorer pour développer cette technologie au niveau industrie, notamment l'évaluation de la viabilité du procédé est une étape indispensable.

Afin d'évaluer la viabilité du procédé de solvolysse, il est nécessaire d'effectuer un bilan

économique, un bilan environnement, ainsi qu'une analyse du cycle de vie du procédé. Prinçaud et al [99] de l'université de Bordeaux ont récemment réalisé une étude ACV (Analyse du Cycle de Vie) du procédé de solvolysse des matériaux composites à fibres de carbone. Ils ont utilisé la méthode ReCiPe Midpoint [100] pour comparer l'impact environnemental de du recyclage à celui de la mise en décharge. Ils ont montré que dans toutes les catégories définies par cette méthode, le recyclage est beaucoup plus avantageux du point de vue environnemental que la mise en décharge. Le gain environnemental du recyclage par rapport à la mise en décharge étant en moyenne de 80 %. Les émissions de gaz à effet de serre peuvent être divisées par 10 et l'écart de l'impact sur le changement climatique est de presque 100 % en faveur du recyclage. D'autres projets en cours ont également pour objectif la réalisation d'une étude sur l'impact environnemental du procédé de solvolysse. L'on peut citer le projet PARCCA et le projets EXHUME (Université de Birmingham) [101].

Comme nous l'avons mentionné dans la Section I.3, les fibres de carbone ont un coût de fabrication élevé, qui s'explique par le coût élevé de la matière première et par la quantité élevée d'énergie consommée par le procédé de production (183 – 286  $MJ/kg$  [52]). Si l'on compare cette quantité d'énergie à celle nécessaire à la production des résines époxydes (76 – 80  $MJ/kg$  [52]) et à celle de la mise en œuvre des composites (2,7 – 21,9  $MJ/kg$ ), l'on peut se rendre compte que la production des fibres de carbone représente entre 64 et 78 % des dépenses énergétiques de production des CFREs. Bien que le procédé de solvolysse permette d'obtenir des fibres de carbone présentant des propriétés très peu dégradées comparées à celle des fibres vierges (Cf. Section I.3), celles-ci ne peuvent pas être réutilisées pour les mêmes applications. En effet, les fibres recyclées en sortie de réacteur sont entrelacées. Elles sont également de tailles irrégulières et limitées (typiquement inférieure à 100  $mm$ ) [52]. Tout cela a pour conséquences une dépréciation de la valeur marchande des fibres recyclées. Pour améliorer le potentiel économique de celles-ci, plusieurs étapes de post-traitement pourraient être nécessaires : réalignement, régénération [102], ensimage... . Il sera également nécessaire d'explorer la piste développer dans ce travail de thèse, concernant l'effet positif de l'augmentation de la taille des échantillons sur le taux de dégradation de la résine. Il faudra déterminer la limite de taille au-delà de laquelle cette observation n'est plus valable. Plus la limite de taille sera élevée, plus la longueur des fibres recyclées sera importante et plus leur valeur marchande sera élevée. Plusieurs études se sont intéressées au devenir des produits du recyclage par des procédés thermochimiques, car la façon dont ceux-ci sont réutilisés a une incidence sur l'impact environnemental et sur le bilan économique de ces procédés. Pimenta et al [34] ont suggéré une utilisation des fibres recyclées pour la fabrication des SMCs et des BMCs en remplacement des fibres de verres ou de carbone vierges. Cette solution s'avère particulièrement intéressante dans le cas des fibres de carbone vierges, car elle permet d'éviter le processus de

fabrication des fibres de carbone, couteux en énergie et pour l'environnement [103]. Cependant, d'utilisation des fibres de verre vierges reste plus intéressant que l'utilisation des fibres de carbone recyclées du point de vue économique et environnemental.

Afin de rendre le procédé de recyclage par solvolysé des CFREs plus intéressant du point de vue économique et environnemental, la valorisation des effluents liquides doit également être prise en considération. On trouve dans la littérature quelques études réalisées sur le potentiel de valorisation de la fraction liquide issue de la solvolysé des résines. La plupart des études menées sur ce sujet ont été réalisées dans des cas de solvolysé de résine polyester [7, 60, 104, 105]. Aucune étude à notre connaissance n'a pour l'instant été réalisée pour des cas de solvolysé des résines époxyde-amine. De plus, aucune étude de la composition de la phase « goudron » n'a été reportée. Les études qualitatives de la composition de la fraction liquide ont montré que la solvolysé de ces résines conduit majoritairement à la production d'aniline et de ses dérivés (methylaniline, N,N-dimethylaniline... ) [18, 96, 106]. Ces produits sont couramment utilisés dans l'industrie chimique. Des étapes de séparation et purification seront nécessaires pour obtenir des produits qui pourront être réinjectés dans l'industrie chimique. Toutefois, les points d'ébullition de ces produits étant très proches (respectivement 184 °C, 196 °C et 194 °C ), il sera difficile de les séparer. Des études plus poussées sont nécessaires afin de proposer des solutions viables de régénération et de réutilisation des produits de dégradation des résines.



---

Influence des paramètres procédés sur  
le taux de dégradation de la résine au  
cours de la solvololyse

---



# II.1

## Introduction

Les recherches bibliographiques résumées dans la partie I nous ont permis d'identifier de manière générale les paramètres influents de la dégradation des résines et des composites par solvololyse. La maîtrise de ces paramètres est importante pour aboutir à une dégradation optimale. Dans cette partie, l'objectif est de déterminer les paramètres les plus influents et de quelle manière ceux-ci influencent la dégradation de la résine. Pour ce faire, nous avons fait varier les différents paramètres retenus. Cette étude va être réalisée sur les 5 matériaux identifiés dans le cadre du projet PARCCA. Des plans d'expériences optimisés seront utilisés afin de définir les combinaisons de paramètres. Dans tous nos essais, l'eau a été utilisée comme solvant. Aucun additif (solvant, catalyseur...) n'y a été ajouté. Pour rappel, au cours du procédé d'hydrolyse, un échantillon de composite de masse  $m_{composite}$  est introduit dans un réacteur, puis une quantité d'eau ( $V_{eau}$ ,  $m_{eau}$ ) prédéterminée y est ajoutée. Le réacteur est ensuite refermé. L'ensemble est chauffé jusqu'à la température souhaitée ( $T_{cons}$ ), pendant un temps de résidence ( $t_r$ ). L'augmentation de la température conduit à une augmentation de la pression ( $P_{max}$ ). Dans le cas d'un réacteur batch non asservi en pression, la pression dépend de la température, du volume d'eau et de la masse de composite. El Ghazzaoui [19] a montré que ce dernier paramètre n'avait qu'une faible influence sur la pression.

Les réacteurs de solvololyse sont généralement conçus en acier inoxydable. Ils sont dimensionnés pour résister aux contraintes élevées dues aux hautes températures et hautes pressions. Ils peuvent être instrumentés en température et/ou en pression, afin de faciliter le contrôle du procédé. Ils peuvent également être équipés d'un agitateur. Dans la littérature, on trouve des réacteurs de solvololyse de tailles diverses, allant du microlitre [19] à plusieurs dizaines de litres [107].

On peut donc définir des paramètres prépondérants qui vont permettre de décrire l'état de notre système au cours du procédé : la température ( $T_{cons}$ ) et le temps de résidence ( $t_r$ ), qui sont des variables indépendantes ; le taux de remplissage initial en eau du réacteur ( $V_{eau}/V_{reacteur}$ ) et le ratio massique ( $m_{composite}/m_{eau}$ ) qui sont des variables interdépendantes, puisque la quantité d'eau intervient dans les deux cas ; la pression

---

( $P_{max}$ ) qui est une variable dépendante.

Ces paramètres sont des éléments clés du fonctionnement du procédé. La maîtrise effective du procédé de solvolysse passe par la compréhension de l'influence de ces paramètres sur celui-ci. On trouve dans la littérature (cf. Partie I) de nombreuses études traitant de l'influence des paramètres sur le procédé de solvolysse. Cependant, la plupart de ces études ne s'intéressent qu'à l'influence des paramètres temps et température. Quelques études se sont intéressées en plus à l'influence du ratio massique  $m_{composite}/m_{eau}$ , on peut citer celle de Oliveux [10]. Très peu d'études ont abordé l'étude de l'influence du taux de remplissage initial en eau, on peut citer celles de El Ghazzaoui [19] et Pinero-Hernanz et al [31]. Dans la quasi-totalité de ces études, le dispositif expérimental n'est pas asservi en pression.

Dans son étude, El Ghazzaoui [19] a montré que l'influence de ces paramètres sur le procédé d'hydrolyse peut varier en fonction de la nature du matériau traité. Dans la littérature, la plupart des auteurs ne travaillent qu'avec un ou deux types de composites. Ceci est probablement dû au fait qu'il n'est pas simple de réaliser une étude complète en faisant varier plusieurs paramètres. Pour avoir une idée du temps et de l'effort que cela peut représenter, il faut savoir que pour réaliser une étude complète de  $n$  paramètres (ou facteurs), avec chacun des paramètres pouvant prendre  $X$  valeurs (ou niveaux), il faut réaliser de l'ordre de  $X^n$  expériences. Le nombre d'expériences augmente donc très vite en fonction du niveau de précision et de connaissance que l'on souhaite avoir sur chacun des paramètres.

Dans ce travail, nous allons étudier l'influence de la température ( $T_{cons}$ ), du temps de résidence ( $t_r$ ), du taux de remplissage initial en eau ( $V_{eau}/V_{reacteur}$ ) noté  $\tau$  et du ratio massique ( $m_{composite}/m_{eau}$ ) noté *ratio*, sur l'efficacité du procédé de solvolysse. Notre critère d'efficacité du procédé sera le taux de dégradation de la résine, appelé  $\alpha$ . Pour rappel, ce taux sera déterminé à l'aide de l'équation I.3.1 (cf. Chapitre I.3).

$$\alpha = \frac{m_{resine}^i - m_{resine}^f}{m_{resine}^i}$$

Où  $m_{resine}^i$  et  $m_{resine}^f$  sont respectivement la masse de résine avant hydrolyse et la masse de résine résiduelle après hydrolyse.

Cette étude sera réalisée sur un panel varié, constitué de 5 types de composites à fibres de carbone et à matrice époxyde. Nous avons souhaité étudier une large gamme de valeurs (niveaux) des paramètres, afin de rester le plus représentatif possible des conditions de solvolysse. Chacun des paramètres étudiés prendra donc 5 valeurs différentes.

L'utilisation des plans d'expériences nous permettra de réduire de manière considérable le nombre d'expériences à réaliser. Nous allons également utiliser un dispositif expérimental et des réacteurs nous permettant de réaliser plusieurs expériences simultanément. Une fois que les paramètres (facteurs) que nous souhaitons étudier ont été définis, il faut procéder au choix des différentes valeurs (niveaux) que prendrons ces

facteurs dans notre étude. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les études antérieures (Partie I) afin de déterminer un périmètre de valeurs, nous permettant d'étudier l'hydrolyse des matériaux choisis. Un plan d'expérience composite centré (PCC) (cf. Annexe A) a ainsi été établi pour chacun des 5 composites.



# II.2

## Matériels et méthodes

### II.2.1 Systèmes réactifs

#### II.2.1.1 Les matériaux composites étudiés

Les composites étudiés sont des déchets de matériaux composites issus de la filière aéronautique. Ils ont été sélectionnés par les partenaires du projet PARCCA et sont représentatifs de leur gisement de déchets. On distingue 4 déchets de production, dont un non polymérisé, et 1 déchet de fin de vie. Le Tableau II.2.1 représente les caractéristiques des déchets composites CPP1, CPP2 et CPP3.

Tableau II.2.1 – Composition des matériaux composites étudiés.

Nom	État polymérisation	Tissage	Résine	Type de déchet
CPP3	Polymérisé	Multidirectionnel	Résine CPP3	chute de production
CPP2	Polymérisé	Unidirectionnel	Résine CPP2	chute de production
CPP1	Polymérisé	Unidirectionnel	Résine CPP1	chute de production
CPNP	Non polymérisé	Unidirectionnel	Résine CPP2	chute de production
FDV	Polymérisé	Multidirectionnel	Résine FDV	Fin de vie

#### II.2.1.2 Le solvant : l'eau

L'eau distillée sur verre a été utilisée comme solvant. Elle nous a été fournie par LABOGROS<sup>®</sup>. L'évolution des propriétés de l'eau en fonction des conditions expérimentales a été présentée en Partie I.

## II.2.2 Les dispositifs expérimentaux

### II.2.2.1 Dispositif expérimental utilisé pour les essais réalisés dans les réacteurs de 20 ml

Six réacteurs identiques ont été utilisés pour nos expériences, chacun ayant une capacité de 20 ml (Figure II.2.1). Ils sont constitués de 3 parties en acier 316L, dont 1 connecteur de référence SS-16-VCR-6-DM et 2 bouchons de référence SS-16-VCR-CP qui sont fournis par la société Swagelok®. L'un des couvercles a été instrumenté avec un thermocouple de types K permettant de mesurer la température dans le réacteur (Figure II.2.2).

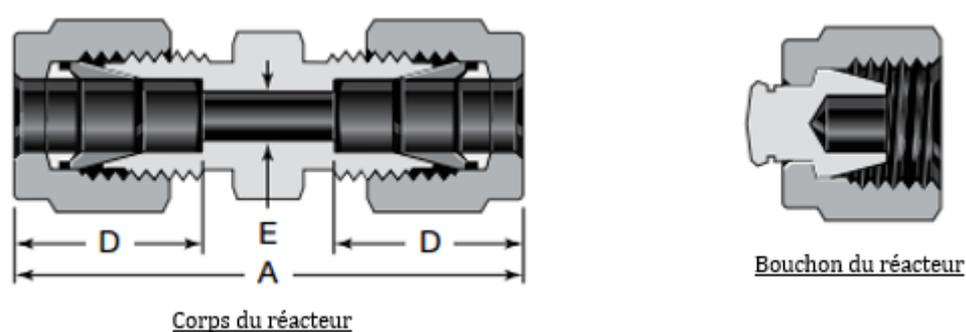


Figure II.2.1 – Raccords Swagelok®.



Partie inférieure



Partie supérieure avec thermocouple intégré

Figure II.2.2 – Réacteur de 20 ml instrumenté d'un thermocouple.

Les dimensions du réacteur sont indiquées dans le tableau II.2.2

Tableau II.2.2 – Dimensions du réacteur.

Dimensions (cm)					
Diamètre ext du tube	A	D	E	Référence corps	Référence du bouchon
2,54	6,48	3,12	2,24	-1610-6	-1610-P

Le chauffage des réacteurs est assuré par un montage bain de sel (Figure II.2.3). Ce dernier est constitué d'un récipient métallique contenant un mélange de sels de nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) et nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) dont le point de fusion est supérieur à  $221^\circ\text{C}$ . Une résistance chauffante permet de faire fondre le mélange de sels et de le porter à la température souhaitée. Un agitateur rotatif permet d'homogénéiser le milieu et s'assurer la bonne répartition de la température. Une couche isolante disposée autour du récipient limite les déperditions de chaleur et constitue également une protection pour l'opérateur en cas de manipulation de ce dernier. L'ensemble du montage est disposé dans une cage de protection pendant toute la durée des essais.



Figure II.2.3 – Dispositif expérimental.

### II.2.2.2 Dispositif expérimental utilisé pour les essais réalisés dans le réacteur de 587 mL

Certaines expériences ont été réalisées dans un réacteur batch en acier inoxydable 316 dont le dispositif expérimental est représenté sur la Figure II.2.4. Il possède une capacité de 587 mL (Figure II.2.4-N°4) et est chauffé par induction (Figure II.2.4-N°2 et 3). La température à l'intérieur du réacteur est mesurée par un thermocouple interne. La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre différentiel d'une précision de 0,5 MPa (N°1). Un thermocouple, placé à la surface du réacteur est relié à un système de

régulation (Figure II.2.4-N°6, 7 et 8). L'installation est dimensionnée pour une pression maximale de  $27\text{ MPa}$  à une température de  $510^{\circ}\text{C}$ . Le refroidissement est assuré par une circulation d'eau dans une coquille se refermant sur le réacteur. Il faut environ 12 minutes pour atteindre une température intérieure de  $350^{\circ}\text{C}$  selon le volume initial d'eau dans le réacteur et la température de consigne sur le flan. Après un éventuel palier en température, il faut environ 30 minutes de refroidissement pour descendre sous les  $100^{\circ}\text{C}$  à l'intérieur de l'enceinte.

La pression et la température sont relevées manuellement.

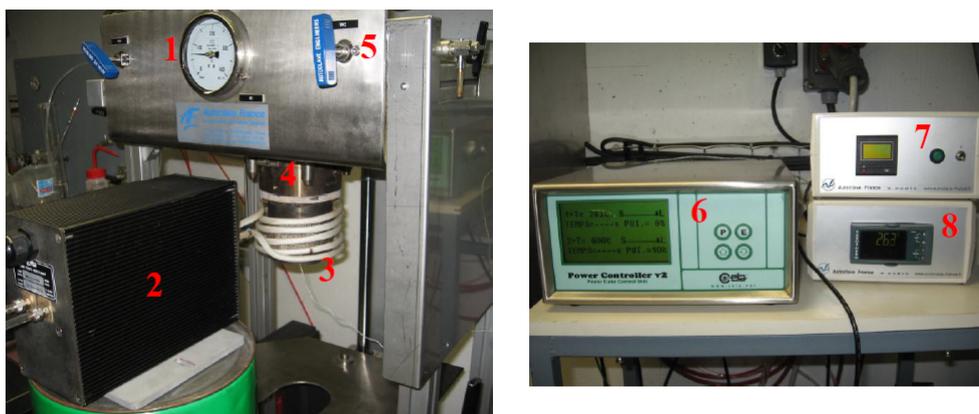


Figure II.2.4 – Dispositif expérimental du réacteur  $587\text{ mL}$  - 1 : capteur de pression ( $0\text{-}40\text{ MPa}$  à  $0,5\text{ MPa/div}$ ), 2 : tête de chauffe, 3 : inducteur, 4 : réacteur, 5 : vannes d'échappement, 6 : centrale de contrôle du chauffage par induction, 7 : horloge, 8 : affichage de la température du flan du réacteur.

## II.2.3 Dispositifs de mesures et d'analyses

### II.2.3.1 Pesées

Les composites sont pesés sur une balance Sartorius A200S-\*F1 de sensibilité  $0,1\text{ mg}$ . Les pesées sont effectuées après chaque étape du procédé.

### II.2.3.2 Analyses de l'état de surface des fibres

L'état de surface des fibres obtenues après solvolyses est analysé à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Cette analyse permet d'évaluer leur propreté et leur aspect visuel. L'appareil utilisé est un Philips Electroscan 2020 ESEM équipé d'un détecteur d'ions à gaz. La chambre a été évacuée en mode humide (pression de vide  $5\text{ Torr}$ ) et inondée trois fois pour introduire de la vapeur d'eau. Les images ont alors été acquises en utilisant une tension d'accélération de  $20\text{ kV}$ . Les échantillons sont montés sur des supports-pinnules en titane de diamètre  $12\text{ mm}$ .

### II.2.3.3 Analyses infrarouges

L'analyse de la composition de la surface des résines a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier. Cette analyse permet d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface et ainsi d'évaluer l'homogénéité de la résine. L'appareil utilisé est un Perkins Elmer Spectrum Two.

### II.2.4 Description du mode opératoire des essais

Les déchets reçus sont de tailles variées. Ils sont découpés à des côtes prédéterminées, en fonction du jeu de paramètre souhaité. Ils sont ensuite pesés avant d'être introduits dans les réacteurs. L'eau est également pesée avant introduction dans les réacteurs qui sont ensuite refermés. Dans le cas des réacteurs de 20 ml préalablement remplis, ils sont plongés dans le bain de sel préalablement porté à la température de consigne ( $T_{cons}$ ). Ils peuvent ainsi atteindre rapidement la température de consigne (5 minutes). Une fois le temps de résidence ( $t_r$ ) souhaité atteint, les réacteurs sont sortis du bain de sel. Ils sont ensuite plongés dans un récipient rempli d'eau à température ambiante, ce qui permet un refroidissement rapide. Dans le cas du réacteur de 587ml, celui-ci est refermé après remplissage puis le dispositif de chauffage par induction est mis en place. Une fois le temps de résidence souhaité atteint, le réacteur est ensuite refroidi à l'air libre. Une fois les réacteurs refroidis, ils sont séchés, pesés et ouverts. La phase liquide est prélevée et conservée dans un flacon de verre. La phase solide est prélevée rincée 2 fois avec de l'acétone. Cette dernière est ensuite séchée jusqu'à stabilisation de la masse. Des pesées sont effectuées avant lavage, après lavage et après séchage. L'évolution du taux de perte en masse du composite a ainsi pu être déterminée. Pour le calcul du taux de dégradation ( $\alpha$ ) présenté par la suite, la masse de résine initiale a été considérée comme égale au taux maximum observé de pertes en masse du composite.



# II.3

## Étude de l'effet des paramètres

### II.3.1 Expérimentations

Dans cette étude, l'hydrolyse de 5 matériaux composites à matrice époxyde et à renfort carboné a été réalisée. L'influence de 4 paramètres ( $T_{cons}$ ,  $t_r$ ,  $m_{composite}/m_{eau}$ ,  $V_{eau}/V_{reacteur}$ ) sur le taux de dégradation de la résine a été étudiée. La méthodologie des Plans d'expériences a été utilisée afin de réduire le nombre d'expérience et de faciliter l'analyse des résultats. Plus particulièrement, des plans composites centraux ont été conçus.

L'étude bibliographique (Partie I) a permis d'identifier les paramètres à étudier, ainsi que leurs niveaux. Nous avons ainsi étudié l'influence de la température ( $T_{cons}$ ), du temps de résidence  $t_r$ , du ratio masse de composite sur masse d'eau  $m_{composite}/m_{eau}$  notée *ratio* et du ratio volume d'eau sur volume du réacteur  $V_{eau}/V_{reacteur}$  noté  $\tau$ . La pression est ici une variable qui dépend des autres paramètres ( $T_{cons}$ ,  $m_{composite}/m_{eau}$ ,  $V_{eau}/V_{reacteur}$ ). La variation de volume du réacteur par dilatation est supposée négligeable durant le traitement.

Du fait du très grand nombre d'essais nécessaire pour la réalisation cette étude sur l'ensemble des déchets, nous n'avons pas pu réaliser une étude détaillée sur chacun des 5 composites. Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude détaillée de l'influence des paramètres sur le composite CPP3. Nous l'avons privilégié, car c'est celui sur lequel nous possédons le plus d'informations. De plus, c'est l'un des déchets composites aéronautiques les plus répandus. Par la suite, nous avons également eu le temps de réaliser une étude détaillée sur le composite CPP2. L'analyse des données obtenues dans ces deux premiers cas a permis d'identifier les paramètres ayant la plus grande probabilité d'influer sur la dégradation de la résine. Ceux-ci ont ensuite été fixés dans le cas des composites CPP1, CPNP et FDV, ce qui a permis de réduire de façon considérable le nombre d'essais. Toutes les expériences ont été réalisées dans les réacteurs de 20 mL.

### II.3.1.1 Le composite CPP3

C'est un composite à renforcement multidirectionnel, de forme parallélépipédique, contenant une résine époxyde que nous appellerons Résine CPP3. Il est recouvert sur deux de ses faces par un « Tissu » (Figure II.3.1).

Le Tableau II.3.1 présente les niveaux retenus pour ces différents paramètres.

Tableau II.3.1 – Plan d'expérience CPP3 : Facteurs étudiés.

Facteurs	Type	Niveaux
$T_{cons}$ ( $^{\circ}C$ )	Quantitatif	300 ; 320 ; 340 ; 360 ; 380
$t_r$ ( $min$ )	Quantitatif	5 ; 63 ; 34 ; 91 ; 120
$m_{Composite}/m_{H_2O}$	Quantitatif	0,13 à 0,4
$\tau$	Quantitatif	0,4 ; 0,45 ; 0,5 ; 0,55 ; 0,6

Un plan d'expériences composite centré, comprenant 25 essais comme prévu par l'équation A.2 a été réalisé. Certaines expériences ont été doublées, afin d'évaluer la reproductibilité des essais. L'ensemble des valeurs des paramètres étudiés ainsi que les valeurs de taux de dégradation obtenus sont reportés dans le Tableau II.3.2.

Les résultats ont été analysés en utilisant le Logiciel de statistique STATGRAPHICS®. C'est un logiciel de traitement statistique des données bien adapté pour la construction et l'analyse des plans d'expériences.

Tableau II.3.2: Plan d'expérience pour l'étude de l'influence des paramètres sur la dégradation du composite CPP3.

Essai N° (répétition)	$T_{cons}$ ( $^{\circ}C$ )	$t_r$ (min)	$m_{composite}$ (g)	ratio	$\tau$	$\alpha$
1 (1)	320	34	1,18	0,13	0,45	0,21
2 (1)	360	34	1,14	0,13	0,45	0,87
3	320	34	1,41	0,13	0,55	0,18
4 (1)	360	34	1,36	0,12	0,55	0,70
5	320	34	2,83	0,31	0,45	0,01
6	360	34	2,83	0,31	0,45	0,65
7	320	34	3,31	0,3	0,55	0,01
8	360	34	3,37	0,31	0,55	0,85
9	320	91	1,15	0,13	0,45	0,70
10	340	63	2,26	0,23	0,50	0,81
11	320	91	1,36	0,12	0,55	0,82
12	360	91	1,39	0,13	0,55	0,97
13 (1)	320	91	2,71	0,30	0,45	0,61
14	360	91	2,79	0,31	0,45	0,90
15 (1)	320	91	3,24	0,29	0,55	0,48
16	360	91	3,54	0,32	0,55	0,83
17 (1)	300	63	2,18	0,22	0,50	0
18 (1)	380	63	2,14	0,21	0,50	0,94
19	340	63	1,74	0,22	0,40	0,81
20	340	63	2,66	0,22	0,60	0,79
21 (1)	340	63	0,51	0,5	0,50	0,78
22 (1)	340	63	3,73	0,37	0,50	0,81
23 (1)	340	5	2,22	0,22	0,50	0,03
24 (1)	340	120	2,20	0,22	0,50	0,91
25 (1)	340	63	2,26	0,23	0,50	0,81
4 (2)	360	34	1,44	0,13	0,55	0,91
2 (2)	360	34	1,19	0,13	0,45	0,91
21 (2)	340	63	0,50	0,5	0,50	0,90
22 (2)	340	63	3,97	0,40	0,50	0,60
24 (2)	340	120	2,18	0,22	0,50	0,74
1 (2)	320	34	1,14	0,13	0,45	0,09
15 (2)	320	91	3,39	0,31	0,55	0,58
13 (2)	320	91	2,91	0,31	0,45	0,60

21 (3)	340	63	0,49	0,5	0,50	0,85
18 (2)	380	63	2,16	0,22	0,50	1
17 (2)	300	63	2,22	0,22	0,50	0,07
23 (2)	340	5	2,24	0,22	0,50	0,01
25 (2)	340	63	2,26	0,23	0,5	0,98

### II.3.1.2 Les autres composites

Les plans d'expériences ainsi que les valeurs de taux de dégradation obtenus pour les composites CPP2, CPP1, CPNP et FDV sont reportés en Annexe (B, C, D, E).

## II.3.2 Résultats et discussions

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la Partie I, on retrouve comme produit d'hydrolyse :

- une phase aqueuse, constituée d'un mélange d'eau et de composés organiques de dégradations soluble dans l'eau.
- une phase « goudron », constituée de composés organiques de dégradation non solubles dans l'eau
- une phase solide, constituée d'un mélange de fibres et du résidu carboné de dégradation de la résine (« char »). Cet ensemble est maintenu en un seul bloc solide après hydrolyse. Le rinçage permet la séparation des fibres et des résidus.
- une phase gazeuse est souvent mentionnée dans la littérature [19], mais nous ne nous sommes pas intéressés à l'identification et à la quantification de ces gaz.

### II.3.2.1 Le composite CPP3

Les images de la figure II.3.1 montrent les produits de solvolyses obtenus après l'essai de solvolyse N°2 du Plan d'expérience CPP3.

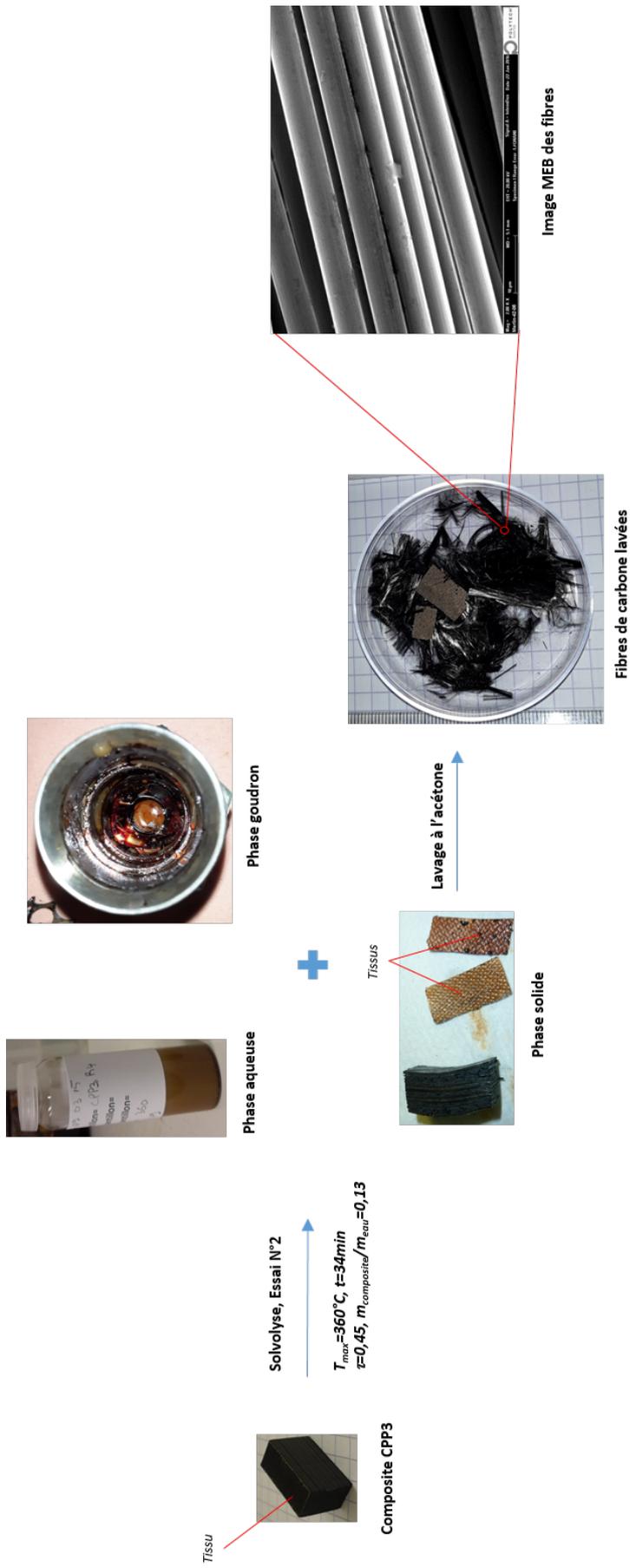


Figure II.3.1 – Produits de solvololyse du composite CPP3-Essai N°2.

Nous avons voulu dans un premier temps évaluer qualitativement l'effet individuel de chaque paramètre ainsi que les interactions entre les paramètres lorsque cela était possible. Pour ce faire, nous avons comparé les essais entre eux, en nous assurant à chaque fois que seul le paramètre dont on souhaite évaluer l'influence varie.

### II.3.2.1.1 Effet de la température

La figure II.3.2 permet de visualiser l'effet de la température  $T_{cons}$ . Elle représente les valeurs du taux de dégradation pour l'essai 1 à  $T_{cons} = 320^{\circ}C$  et l'essai 2 à  $T_{cons} = 380^{\circ}C$ . On passe d'un taux de dégradation de 0,2 pour l'essai 1 à un taux de dégradation de 0,85 pour l'essai 2. Ce résultat indique que la température influence fortement le taux de dégradation de la résine. Il indique également que l'effet de la température est positif, c'est-à-dire que l'augmentation de la température favorise la dégradation de la résine.

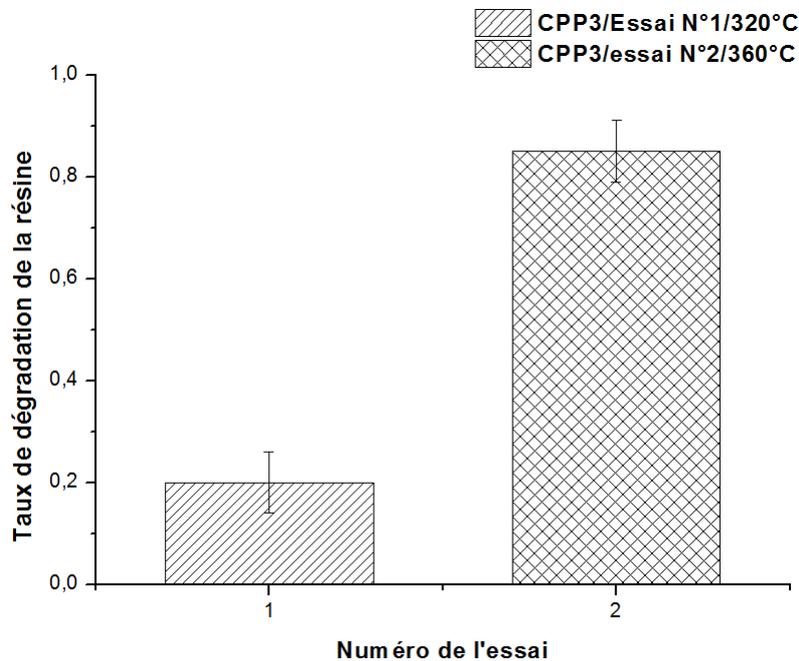


Figure II.3.2 – Effet de la température sur la dégradation du composite CPP3.

### II.3.2.1.2 Effet du temps de résidence

La figure II.3.3 permet de visualiser l'effet du temps de résidence  $t_r$ . Elle représente les valeurs du taux de dégradation pour l'essai 1 à  $t_r = 34 \text{ min}$  et l'essai 9 à  $t_r = 91 \text{ min}$ , la température de consigne étant fixée à 320°. On passe d'un taux de dégradation de 0,21 pour l'essai 1 à un taux de dégradation de 0,68 pour l'essai 9. Ce résultat indique que le temps de résidence influence fortement le taux de dégradation de la résine. Il indique également que l'effet du temps est positif, c'est-à-dire que l'augmentation du temps de résidence à la température de consigne favorise la dégradation de la résine.

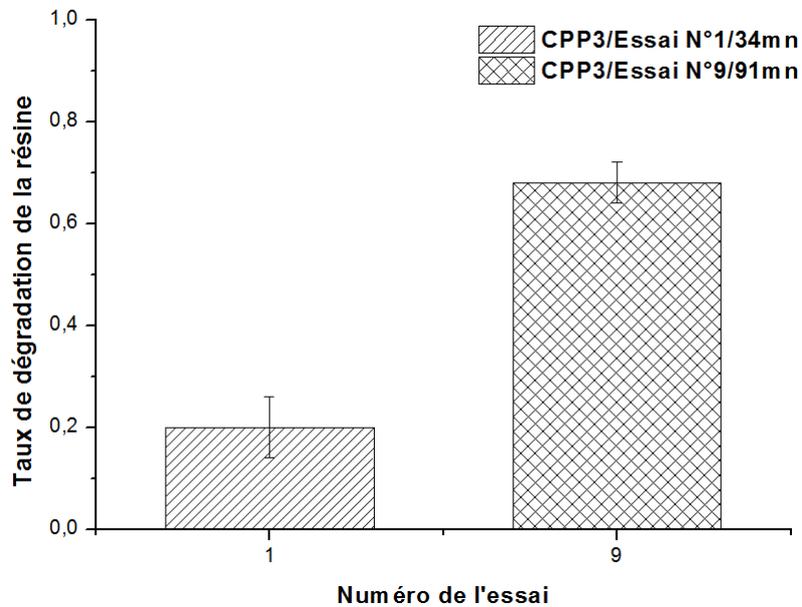


Figure II.3.3 – Effet du temps de résidence sur la dégradation du composite CPP3.

L'influence du temps de résidence peut également être observé sur la figure II.3.4 qui représente les valeurs du taux de dégradation pour l'essai 4 à  $t_r = 34 \text{ min}$  et l'essai 12 à  $t_r = 91 \text{ min}$ , mais pour une température de consigne plus élevée ( $T_{cons} = 360^\circ$ ). On observe toujours une influence positive du temps de résidence, mais cette influence est moins importante que celle observée précédemment. Il existe donc une interaction  $t_r-T_{cons}$  et/ou  $t_r-\tau$ . Ces deux interactions ne peuvent pour l'instant être ni confirmées ni discriminées.

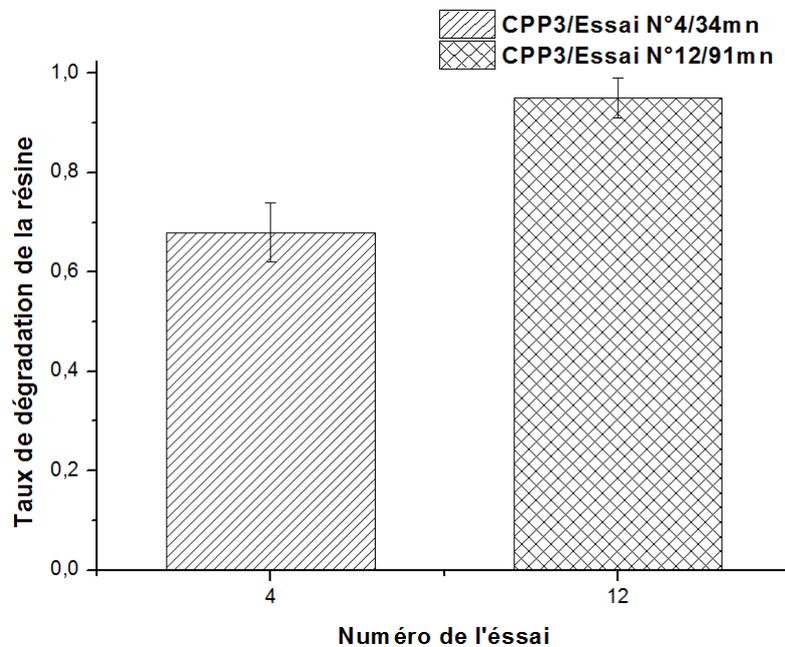


Figure II.3.4 – Effet du temps de résidence sur la dégradation du composite CPP3.

### II.3.2.1.3 Effet du taux de remplissage

La figure II.3.5 permet de visualiser l'effet de  $\tau$  sur le taux de dégradation. Elle représente les valeurs du taux de dégradation pour l'essai 1 à  $\tau = 0,45$  et l'essai 3 à  $\tau = 0,55$ . On passe d'un taux de dégradation de 0,2 pour l'essai 1 à un taux de dégradation de 0,17 pour l'essai 3. Ce résultat indique que  $\tau$  a une faible influence sur le taux de dégradation de la résine. Il indique également que  $\tau$  a un effet négatif, c'est-à-dire que l'augmentation  $\tau$  entraîne une diminution du taux de dégradation de la résine, à ces niveaux de  $T_{cons}$  et  $t_r$ .

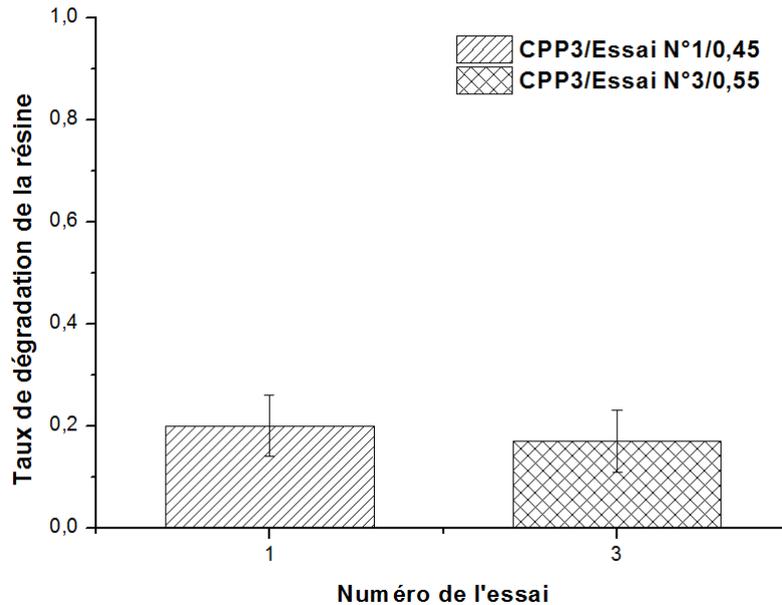


Figure II.3.5 – Effet du taux de remplissage sur la dégradation du composite CPP3 à  $T_{cons} = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $t_r = 34\text{ mn}$  (essais 1 et 3).

L'influence de  $\tau$  peut également être observée sur la figure II.3.6 qui représente les valeurs du taux de dégradation pour l'essai 2 à  $\tau = 0,45$  et l'essai 4 à  $\tau = 0,55$ . Tandis que les essais 1 et 3 ont été réalisés à  $T_{cons} = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ , les essais 2 et 4 ont été réalisés à  $T_{cons} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . On observe toujours une influence négative de  $\tau$ , mais cette influence est un peu plus importante que celle observée précédemment. Cela semble indiquer l'existence d'une interaction faible  $\tau/T_{cons}$ .

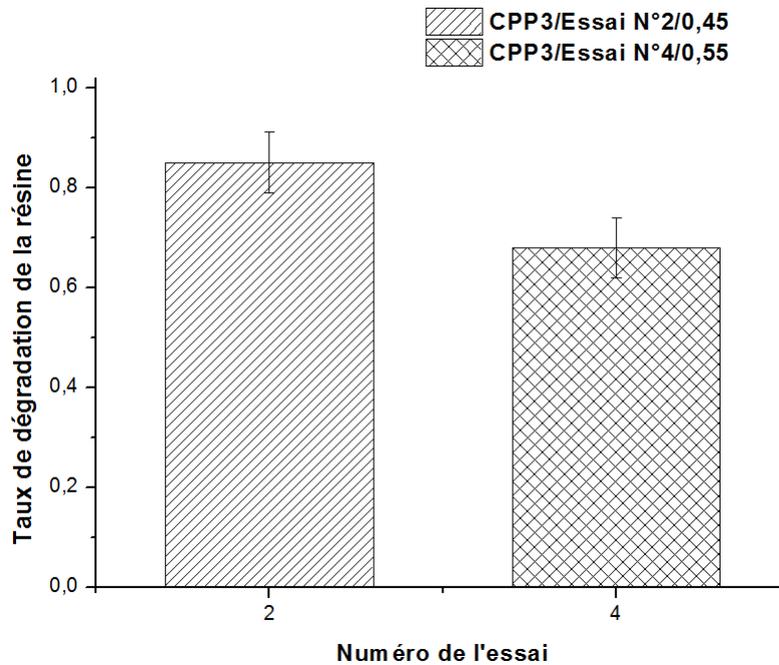


Figure II.3.6 – Effet du taux de remplissage sur la dégradation du composite CPP3 à  $T_{max} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $t_r = 34\text{ mn}$  (essais 2 et 4).

#### II.3.2.1.4 Effet du ratio massique

La figure II.3.7 permet de visualiser l'effet de *ratio massique* sur le taux de dégradation. Elle représente les valeurs du taux de dégradation pour l'essai 1 à  $ratio = 0,13$  et l'essai 5 à  $ratio = 0,31$ . On passe d'un taux de dégradation de 0,2 pour l'essai 1 à un taux de dégradation de 0,01 pour l'essai 5. Ce résultat semble indiquer que le *ratio* a une influence sur le taux de dégradation de la résine. Il indique également que le *ratio* a un effet négatif, c'est-à-dire que l'augmentation *ratio* entraîne une diminution du taux de dégradation de la résine.

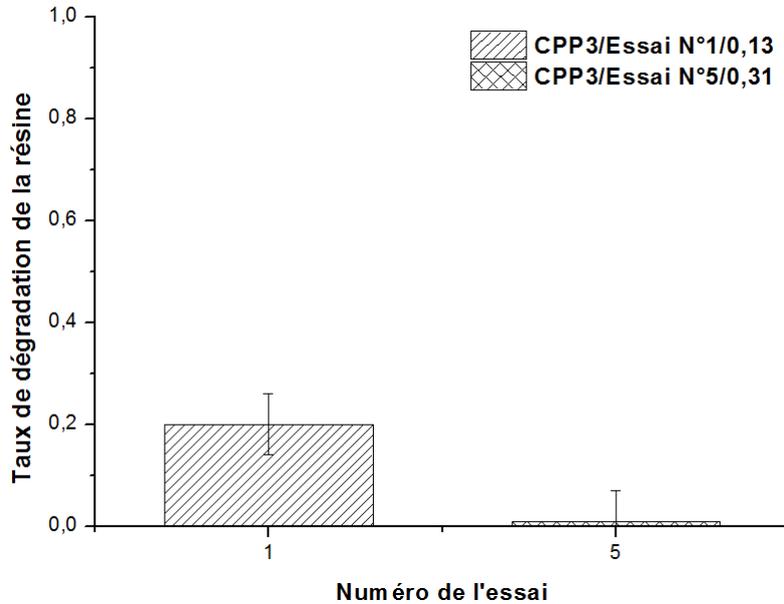


Figure II.3.7 – Effet du ratio massique sur la dégradation du composite CPP3 à  $T_{max} = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $t_r = 34\text{ mn}$ .

L'effet du *ratio* peut également être observé sur la figure II.3.8 qui représente les valeurs du taux de dégradation pour l'essai 2 à *ratio* = 0,13 et l'essai 6 à *ratio* = 0,31. Tandis que les essais 1 et 5 ont été réalisés à  $T_{cons} = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ , les essais 2 et 6 ont été réalisés à  $T_{cons} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . On observe toujours un effet négatif du *ratio*, d'une importance équivalente à celle observée précédemment. Aucune conclusion sur l'absence d'interaction entre le *ratio* et la température ne peut être tirée à ce stade.

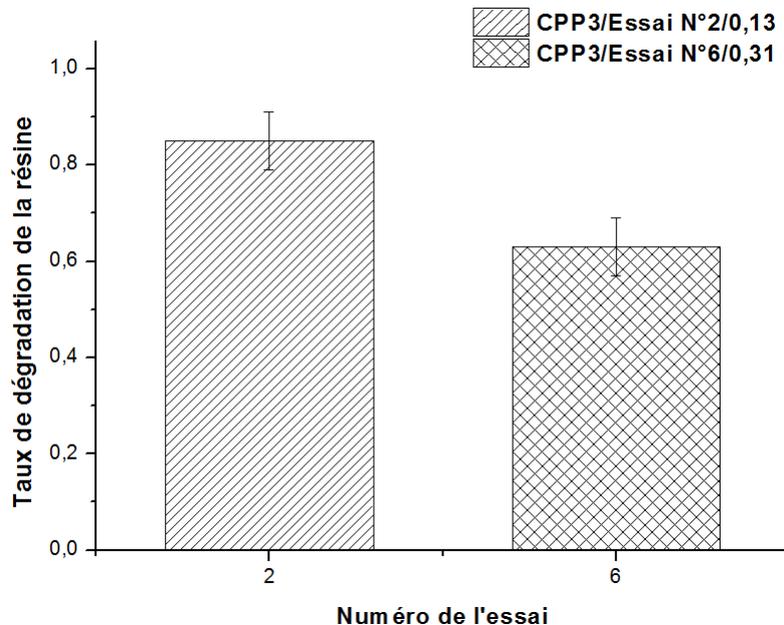


Figure II.3.8 – Effet du ratio massique sur la dégradation du composite CPP3 à  $T_{max} = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $t_r = 34\text{ mn}$ .

Cette analyse préliminaire nous a permis d'évaluer de manière qualitative les effets

des paramètres et de mettre en évidence certaines interactions. Cependant, nous avons également vu qu'avec cette approche, il est difficile de tirer des conclusions définitives.

Dans la suite de cette étude, nous présentons les résultats obtenus en utilisant le logiciel de STATGRAPHICS®.

### II.3.2.1.5 Analyse de l'effet des paramètres sur la dégradation du composite CPP3

L'effet individuel de chaque paramètre ainsi que leurs effets conjugués sur le taux de dégradation de la résine ont été discutés en utilisant le diagramme de Pareto (Figure II.3.9). Ce diagramme se présente sous la forme d'une série de colonnes organisées par ordre décroissant. Chacune des colonnes représente la valeur quantifiée d'un effet ou d'une interaction. Sur nos figures, le MSE (cf. Annexe A) est représenté par le trait bleu transversal aux colonnes. Ce diagramme permet ainsi de mettre en évidence les facteurs ayant la probabilité la plus faible de ne pas influencer sur un phénomène (ici la dégradation de la résine) et de les hiérarchiser.

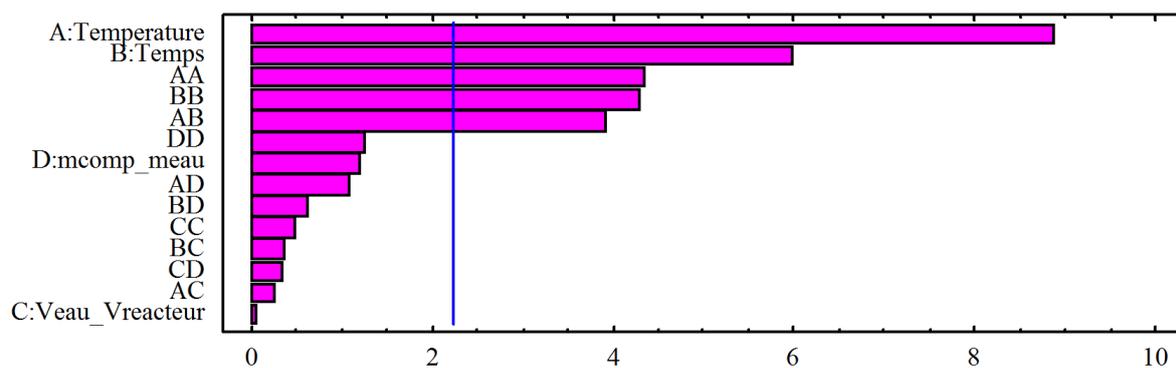


Figure II.3.9 – Graphique de Pareto des effets des paramètres sur la dégradation du composite CPP3.

En observant le diagramme de Pareto, on peut voir que les paramètres ayant la plus faible probabilité de ne pas avoir d'influence sur le taux de dégradation de la résine sont la température (A) et le temps (B). En effet, les effets de la température et du temps sont très largement supérieurs au MSE, leur effet est donc très important, celui du temps étant presque aussi important que celui de la température.

Le diagramme montre également que le *ratio massique* (D) a un effet significatif sur le taux de dégradation (Effet > MSE), mais cet effet est nettement moins important que celui de la température et du temps.

En ce qui concerne  $\tau$  (C), son effet est très largement inférieur au MSE, sa probabilité de ne pas avoir d'influence sur le taux de dégradation est très élevée.

Ce diagramme montre également qu'il existe une interaction entre la température et le temps. En effet, l'interaction  $T_{cons}/t_r$  a un effet supérieur au MSE. Cette interaction est donc significative. On remarque que l'effet de cette interaction est supérieur à l'effet

de  $\tau$ . L'effet conjugué du temps et de la température est donc plus important que l'effet individuel de  $\tau$ .

Le diagramme de Pareto représenté ici nous permet de mettre en évidence les paramètres ayant les effets les plus importants sur le taux de dégradation. Cependant, il ne nous permet pas de connaître le sens de cet effet. La Figure II.3.10 permet de visualiser le sens des effets observés. L'observation de cette figure confirme les observations faites précédemment dans l'analyse préliminaire. En effet, on observe un effet positif, et très important, de la température et du temps. On observe une faible pente négative pour le *ratio massique*, son effet est donc faible et négatif. La pente de  $\tau$  est presque nulle, son effet est donc négligeable.

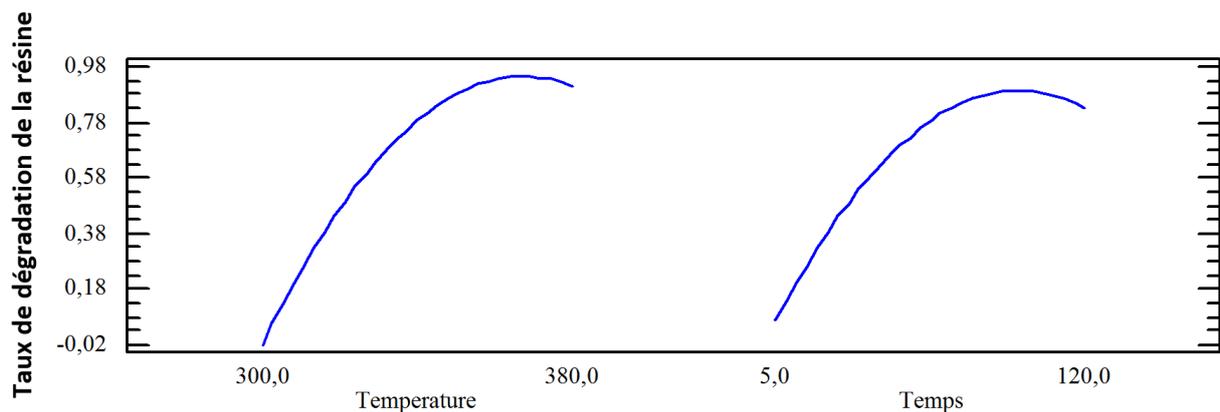


Figure II.3.10 – Graphique des effets principaux des paramètres sur la dégradation du composite CPP3.

La figure II.3.11 représente les interactions entre les paramètres. Si l'on s'intéresse à l'interaction entre la température et le temps (AB), on remarque qu'elle est de type 2. L'effet du temps de résidence est plus prononcé lorsque la température est à son niveau le plus bas. Les autres interactions représentées sont toutes proches du type 1.

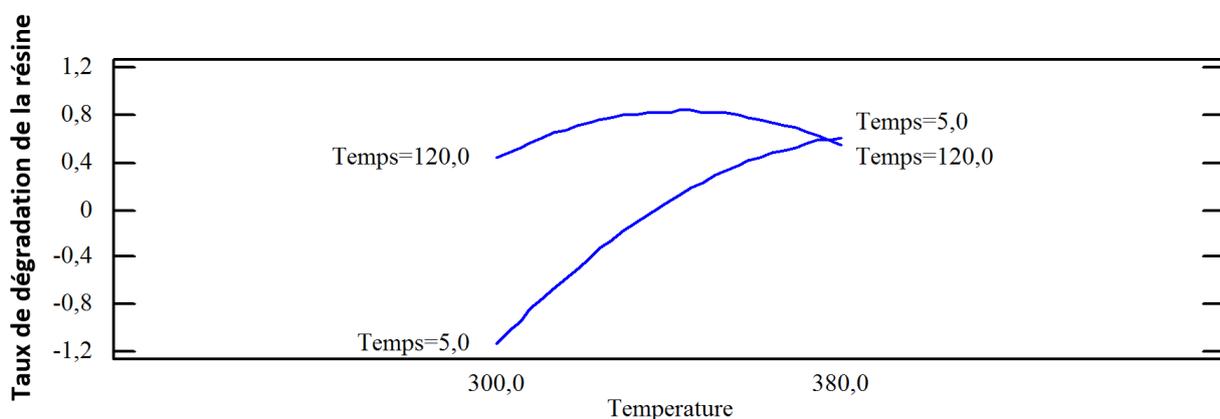


Figure II.3.11 – Graphique des interactions des paramètres pour la dégradation du composite CPP3.

Un modèle mathématique qui relie les paramètres expérimentaux au taux de conversion

a été établi. La fonction polynomiale de degré 2 correspondante à cette étude est la suivante :

$$\alpha = -32 + 0,17 \times T_{cons} + 0,08 \times t_r - 0,06 \times ratio - 0,22 \cdot 10^{-3} \times T_{cons}^2 - 0,18 \cdot 10^{-3} \times T_{cons} \times t_r - 0,1 \cdot 10^{-3} \times t_r^2 \quad (\text{II.3.1})$$

Avec  $T_{cons}$  en *Kelvin* et  $t_r$  en minutes.

Le coefficient de corrélation calculé pour cette équation est  $R^2 = 96\%$ . Ce modèle mathématique permet donc une bonne représentation des résultats expérimentaux. Son efficacité en terme de prédiction du taux de dégradation sera évaluée lors de l'étude de la cinétique (cf. Partie IV).

### II.3.2.2 Le composite CPP2

Nous avons réalisé une seconde étude sur le composite CPP2. Ses caractéristiques sont assez proches de celles du composite CPP3. C'est un composite à renfort multidirectionnel de forme parallélépipédique, également issu de chutes de productions. Il est recouvert sur deux de ses faces par un « tissu ». La Figure II.3.12 présente les produits de dégradations obtenues pour l'essai N°2 du plan d'expérience CPP2 (Annexe B).



Figure II.3.12 – Produits de solvolyse du composite CPP2 - Essai N°2.

Les résultats de l'analyse de l'effet des paramètres sur la dégradation de la résine dans le composite CPP2 sont reportés dans l'Annexe B.

En observant le diagramme de Pareto (figure B.1), on peut voir que le paramètre ayant l'effet le plus important sur le taux de dégradation de la résine est la température (A). Le temps (B) est également un effet très important, mais il l'est beaucoup moins que la température.

Le diagramme montre également que *ratio massique* (D) et  $\tau$  (C) n'ont pas un effet significatif sur le taux de dégradation (Effet < MSE), ils ont donc une probabilité élevée de ne pas avoir d'influence.

Il existe une interaction entre la température et le temps. En effet, l'interaction  $T_{cons}/t_r$  a un effet supérieur au MSE. Cette interaction est donc significative. On remarque que l'effet de cette interaction est presque aussi important que l'effet du temps.

La Figure B.2 montre le sens des effets des facteurs sur le taux de dégradation du composite CPP2. Comme on pouvait s'y attendre, l'effet de la température est positif. Le profil de l'effet du temps est plutôt surprenant. Dans un premier temps, on a une pente très forte et supérieure à celle de la température, ce qui signifie un effet positif plus important que celui de la température. Puis on a un effet négatif dans les valeurs hautes du temps. Cet effet négatif atténue l'effet global du temps qui devient moins important que celui de la température. Il est dû à l'utilisation d'un modèle polynomiale de degré 2 (cf. Équation IV.1.2) pour représenter nos mesures. Les pentes du *ratio massique* et de  $\tau$  sont très faible et positive, ce qui indique un effet positif très faible.

La figure B.3 représente les interactions entre les paramètres. Si l'on s'intéresse à la seule interaction significative entre la température et le temps, on remarque qu'elle est de type 2. Comme dans le cas du composite CPP3, l'effet du temps de résidence est plus important lorsque la température est à son niveau le plus bas.

Dans les deux cas que nous venons d'étudier, la température et le temps ont montré des effets très significatifs. Dans la suite de cette étude, nous allons considérer que ces facteurs sont toujours significatifs pour la dégradation d'une résine époxyde. Seuls les effets des paramètres *ratio* et  $\tau$  seront donc étudiés.

Un modèle mathématique a également été déterminé dans ce cas. La fonction polynomiale de degré 2 correspondante est donnée en Annexe B. Le coefficient de corrélation calculé pour cette équation est  $R^2 = 95\%$ . Ce modèle mathématique permet donc une bonne représentation des résultats expérimentaux.

### II.3.2.3 Le composite CPP1

L'ensemble des valeurs des paramètres étudiés ainsi que les valeurs de taux de dégradation obtenues, ainsi que les résultats de l'analyse de l'effet des paramètres sur la dégradation de la résine dans le composite CPP1 sont reportés dans l'Annexe C.

L'observation du diagramme de Pareto (figure C.1) montre que seul l'effet du

*ratio massique* peut également être considéré comme significatif. La figure C.2 montre que cet effet est positif.

#### **II.3.2.4 Le composite CPNP**

Le composite CPNP est un composite unidirectionnel non polymérisé issu de chutes de productions. La Figure II.3.13 présente les produits de dégradations obtenues pour l'essai N°2 du plan d'expérience CPNP (Annexe D).



Figure II.3.13 – Produits de solvololyse du composite CPNP.

L'ensemble des valeurs des paramètres étudiés ainsi que les valeurs de taux de dégradation obtenues, ainsi que les résultats de l'analyse de l'effet des paramètres sur la dégradation de la résine dans le composite CPNP sont reportés dans l'Annexe D.

L'observation du diagramme de Pareto (figure D.1) montre que seul l'effet de l'interaction  $\tau$ -*ratio massique* peut également être considéré comme significatif. La figure C.2 montre que cette interaction est de type 3. Lorsque le *ratio* est à son niveau le plus bas,  $\alpha$  diminue lorsque  $\tau$  augmente. Lorsque le *ratio* est à son niveau le plus haut,  $\alpha$  augmente lorsque  $\tau$  augmente.

### II.3.2.5 Le composite FDV

Le composite FDV est un composite 2D tissé. C'est un déchet de fin de vie. La Figure II.3.14 présente les produits de dégradations obtenues pour l'essai N°2 du plan d'expérience FDV.

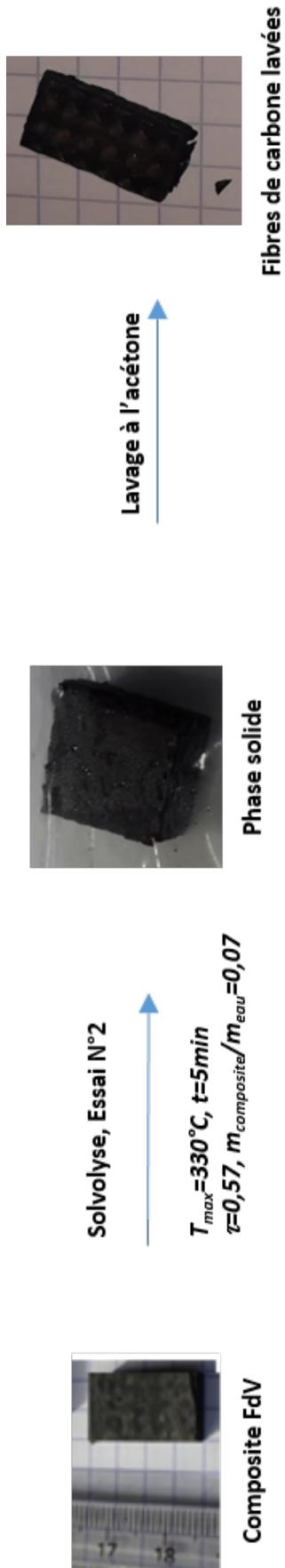


Figure II.3.14 – Produits de solvolyse du composite FDV.

L'ensemble des valeurs des paramètres étudiés ainsi que les valeurs de taux de dégradation obtenues, ainsi que les résultats de l'analyse de l'effet des paramètres sur la dégradation de la résine dans le composite FDV sont reportés dans l'Annexe E.

L'observation du diagramme de Pareto (figure E.1) montre que ni les effets individuels de *ratio* et  $\tau$ , ni l'effet de leur interaction n'est significatif pour la dégradation de la résine dans le composite FDV.

### II.3.2.6 Conclusion sur les effets des paramètres

Dans cette étude, nous avons évalué les effets de 4 paramètres ( $T_{cons}$ ,  $t_r$ , *ratio* et  $\tau$ ) sur le taux de dégradation de la résine. Nous avons montré que la température et le temps sont les paramètres ayant le plus d'effet sur le taux de dégradation de la résine. Nous avons également vu que l'importance des effets varie d'un matériau à l'autre. Des différences importantes existent entre des matériaux de structure ou de composition proches. La conséquence de cette observation c'est que deux matériaux soumis aux mêmes conditions de solvolysse peuvent présenter des taux de dégradation différents. Cette observation est confirmée par l'étude cinétique de la dégradation des différents matériaux (cf. Partie IV).

# II.4

## Étude de l'influence de la granulométrie

Nous avons vu lors de l'étude de l'influence des paramètres que la masse de l'échantillon peut influencer significativement sur le taux de dégradation de la résine. La masse du composite est directement liée à ses dimensions par l'équation II.4.1.

$$m_{composite} = \rho_{composite} \cdot V_{composite} \quad (\text{II.4.1})$$

Où  $\rho_{composite}$  est la masse volumique du composite et  $V_{composite} = L \times l \times e$

Avec  $L$  ( $mm$ ),  $l$  ( $mm$ ) et  $e$  ( $mm$ ) représentant respectivement, la longueur, la largeur et l'épaisseur du composite.

Cette influence du ratio  $m_{composite}/m_{eau}$  pourrait tout aussi bien révéler une influence de la dimension de l'échantillon de composite ou encore de l'orientation de leur découpe. Cette hypothèse est en accord avec l'affirmation selon laquelle la granulométrie peut, dans certains cas, avoir une influence sur la transformation d'un solide (cf. Partie I).

Dans le but de vérifier ces hypothèses, nous avons souhaité réaliser une étude nous permettant de mettre en évidence et de comprendre l'effet de la granulométrie.

### II.4.1 Effet de la granulométrie sur la dégradation du composite

#### II.4.1.1 Principe de l'étude

Le paramètre que nous avons choisi pour observer l'influence de la granulométrie est le rapport surface/volume noté  $S/V \text{ cm}^{-1}$  de l'échantillon. La surface  $S(\text{cm}^2)$  correspond à la surface externe de l'échantillon et est donnée par l'équation II.4.2. Le volume  $V(\text{cm}^3)$  de l'échantillon est donné par l'équation II.4.3.

$$S = 2(L \times l) + 2(L \times e) + 2(l \times e) \quad (\text{II.4.2})$$

$$V = L \times l \times e \quad (\text{II.4.3})$$

Nous avons donc au cours de cette étude fait varier le paramètre  $S/V$ , tous les autres étant maintenus constants dans chaque série d'expériences ( $m_{\text{echantillon}}, T_{\text{cons}}, t_r, V_{\text{eau}}/V_{\text{reacteur}}$ ). Cependant, ces paramètres peuvent varier d'une série à l'autre.

Pour faire varier le rapport  $S/V$ , on part d'un échantillon initial qu'on découpe en plusieurs morceaux, en fonction du rapport  $S/V$  visé (Figure II.4.2). Avec cette méthode, nous avons pu réaliser notre étude sur une grande plage  $S/V$  allant de  $3 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon initial à  $18 \text{ cm}^{-1}$ . Les valeurs de  $S/V$  les plus faibles correspondent aux échantillons les plus épais et les valeurs les plus élevées correspondent aux échantillons les plus fins. Nos moyens de découpe ne nous ont pas permis d'aller au-delà de ces valeurs, notamment à cause de la grande fragilité des échantillons fins. Nous avons réalisé deux types de coupes. Une découpe transversale aux fibres, qui a pour objectif de favoriser les processus se déroulant dans la direction parallèle aux fibres. Une découpe longitudinale aux fibres, qui a pour objectif de favoriser les processus se déroulant dans la direction transversale aux fibres. Ces deux cas ont pour but en mettre en évidence une éventuelle influence de l'orientation des fibres sur la dégradation.

Les essais ont été réalisés à deux échelles différentes. D'abord dans le réacteur de 20 mL, puis dans le réacteur de 587 mL. Nous avons souhaité réaliser des solvolyses partielles, afin de rester dans des zones où le taux de dégradation est susceptible d'avoir de forte variation. Dans tous nos essais, nous avons donc visé des états de solvolyses intermédiaires. Nous nous sommes aidés des résultats obtenus lors de l'étude de l'influence des paramètres pour déterminer les combinaisons de paramètres qui nous permettent de réaliser ces solvolyses partielles.

À l'échelle du 20 mL, chaque série d'expériences est réalisée avec 3 réacteurs. Chacun des réacteurs correspond à un rapport  $S/V$  différent. Les 3 réacteurs sont plongés en même temps dans le bain de sel, ils subissent donc le même cycle de chauffe.

À l'échelle du 587 mL, chaque série d'expériences est réalisée dans un seul et unique réacteur. Trois échantillons correspondant à 3 valeurs de  $S/V$  différentes sont introduits dans le réacteur. Ces échantillons sont mis dans un panier compartimenté qui permet la bonne séparation des échantillons (figure II.4.1). Les 3 échantillons subissent ainsi strictement le même cycle de température.

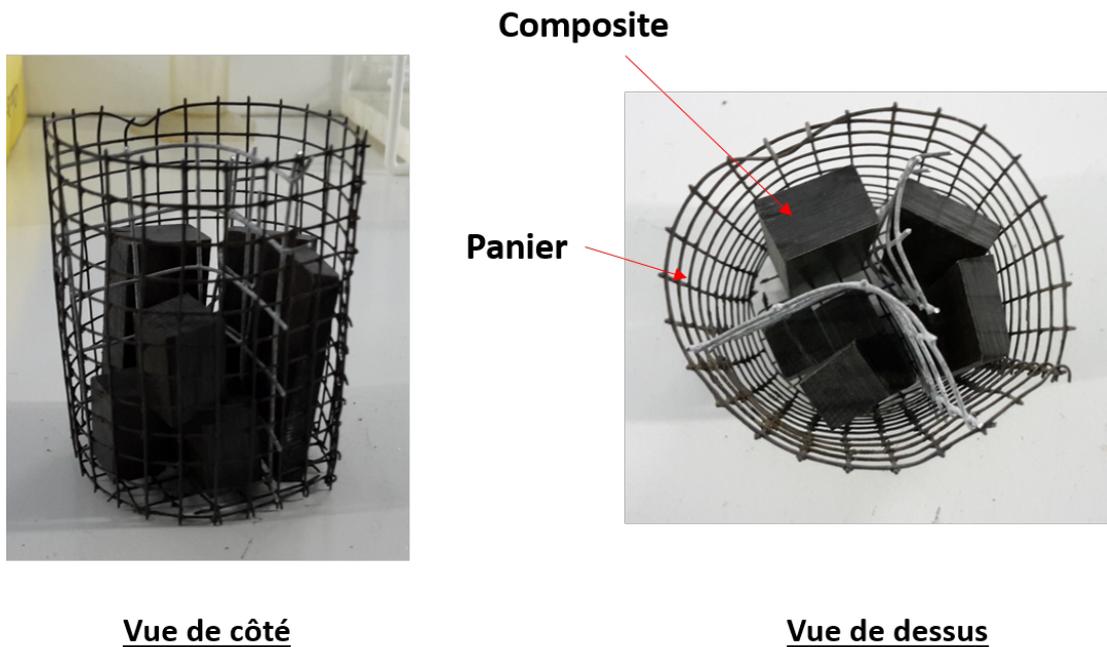


Figure II.4.1 – Répartition des échantillons dans le panier.

En résumé, avec cette étude, nous allons pouvoir étudier l'influence du rapport  $S/V$  et donc de la granulométrie. Nous allons également pouvoir observer l'influence du sens de la découpe et du changement d'échelle. Enfin, en réalisant notre étude sur 2 types de composites (CPP2 et CPP3) et sur la résine CPP3, nous allons observer comment évoluent ces influences avec le type de matériau étudié.

L'ensemble des paramètres étudiés ainsi que les résultats sont reportés dans le Tableau II.4.1.

Tableau II.4.1 – Récapitulatif des essais de l'étude de la granulométrie.

Matériau	$V_{reacteur}(mL)$	$T_{cons} (^{\circ}C)$	$t_r (min)$	Découpe	Nbr morceaux	(L x l x e)	S/V ( $cm^{-1}$ )	$\alpha$
CPP2	587	340	1800	–	1	43 x 19 x 12	3,19	0,94
CPP2	587	340	1800	// fibres	2	43 x 19 x 6	4,85	0,94
CPP2	587	340	1800	⊥ fibres	4	11 x 19 x 12	4,64	0,93
CPP2	587	340	600	⊥ fibres	22	1,95 x 19 x 12	12,96	0,33
CPP2	587	340	600	–	1	43 x 19 x 12	3,19	0,46
CPP2	587	340	600	<i>perp</i> fibres	11	4 x 19 x 12	7,90	0,30
CPP2	587	340	600	–	1	43 x 19 x 12	3,19	0,37
CPP2	587	340	600	// fibres	4	43 x 19 x 3	8,19	0,29
CPP2	587	340	600	// fibres	10	43 x 19 x 1,2	18,19	0,26
CPP2	20	340	1500	⊥ fibres	1	19,3 x 12,5 x 13	4,16	0,78
CPP2	20	340	1500	⊥ fibres	3	19,3 x 12,5 x 4,4	7,22	0,74
CPP2	20	340	1500	⊥ fibres	6	19,3 x 12,5 x 2,2	11,80	0,69
CPP3	587	340	360	–	1	44 X 19 x 8	4,00	0,80
CPP3	587	340	360	// fibres	2	44 X 19 x 4	6,50	0,81
CPP3	587	340	360	⊥ fibres	4	11 X 19 x 8	5,40	0,74
CPP3	587	320	2700	–	1	43 X 19 x 8	3,90	0,74
CPP3	587	320	2700	⊥ fibres	24	2 X 19 x 8	14,80	0,35
CPP3	587	320	2700	⊥ fibres	11	4 X 19 x 8	8,60	0,60
CPP3	587	320	2700	–	1	35 X 19 x 8	3,30	0,85
CPP3	587	320	2700	// fibres	4	35 x 19 x 2	9,20	0,71
CPP3	587	320	2700	// fibres	9	35 x 19 x 0,9	19,20	0,56
CPP3	20	340	600	⊥ fibres	1	19,5 x 8,3 x 16	4,70	0,69
CPP3	20	340	600	⊥ fibres	3	19,5 x 8,3 x 5,3	7,20	0,69
CPP3	20	340	600	⊥ fibres	6	19,5 x 8,3 x 2,7	10,90	0,61
Resine CPP3	587	320	1800	–	1	55 x 26 x 10	3,13	0,63
Resine CPP3	587	320	1800	⊥ fibres	2	55 x 26 x 5	5,13	0,31
Resine CPP3	587	320	1800	⊥ fibres	6	55 x 26 x 1,7	13,11	0

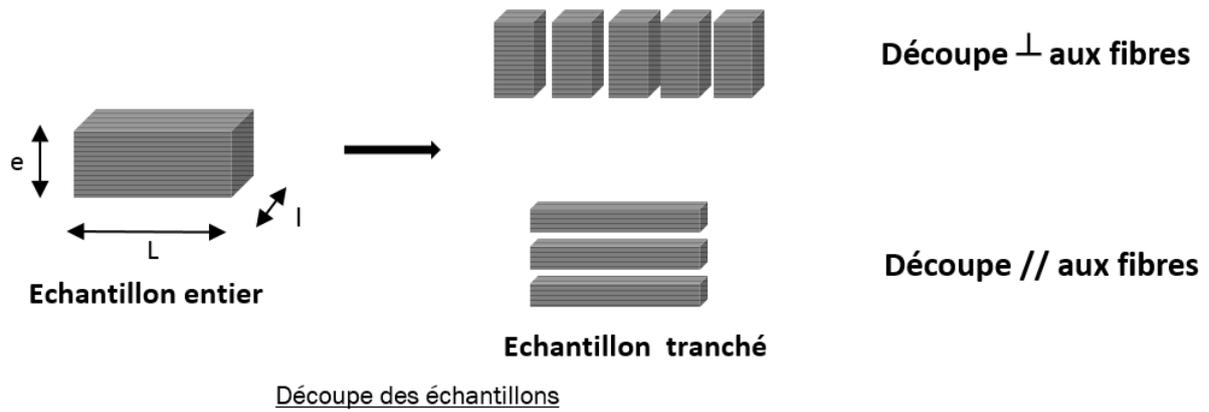


Figure II.4.2 – Principe de l'étude de la granulométrie.

### II.4.1.2 Influence du rapport $S/V$

La figure II.4.3 montre l'évolution du taux de dégradation de la résine en fonction du rapport  $S/V$ , pour le composite CPP3. Trois séries d'expériences ont été réalisées. Chaque série est représentée par un code couleur et les conditions expérimentales sont notées dans les légendes. Lorsqu'on regarde globalement ce graphe pour l'ensemble des séries réalisées, on fait une observation très surprenante. Lorsque le rapport  $S/V$  augmente, donc que le composite est coupé de plus en plus finement, le taux de dégradation de la résine diminue. En d'autres termes, plus les échantillons sont fins, moins la dégradation est importante. Les écarts de taux de dégradation observés sont très significatifs comme on peut le constater en observant la série  $320^{\circ}C/2700s/perp$  de la figure II.4.3, le taux de dégradation varie de 0,35 pour les échantillons les plus fins ( $S/V = 14,8 \text{ cm}^{-1}$ ) à 0,74 pour les échantillons les plus épais ( $S/V = 3,9 \text{ cm}^{-1}$ ).

Lorsqu'on observe la Figure II.4.4 qui présente les résultats obtenus sur 3 séries dans le cas du composite CPP2, l'observation faite dans le cas du composite CPP3 se confirme, même si elle semble plus faible. On observe donc clairement une diminution du taux de dégradation lorsque le rapport  $S/V$  augmente, comme on peut le voir en observant la série  $340^{\circ}C/600s/para$  de la figure II.4.4, le taux de dégradation varie de 0,26 pour les échantillons les plus fins ( $S/V = 18,19 \text{ cm}^{-1}$ ) à 0,37 pour les échantillons les plus épais ( $S/V = 3,19 \text{ cm}^{-1}$ ).

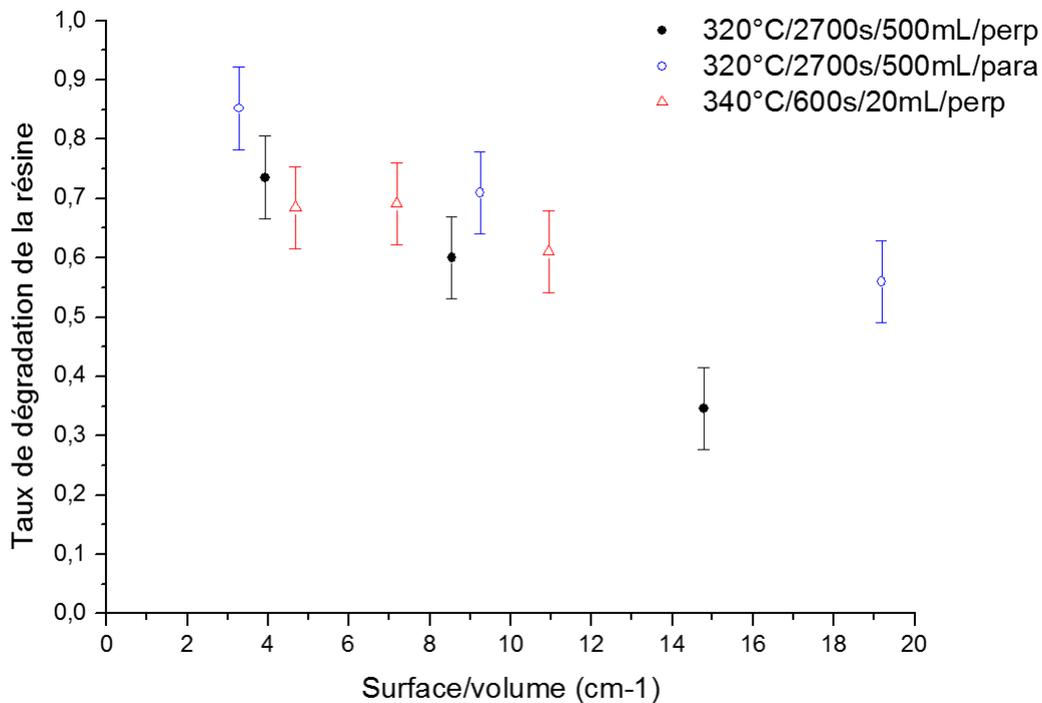


Figure II.4.3 – Évolution du taux de dégradation du composite CPP3 en fonction du rapport *surface/volume*.

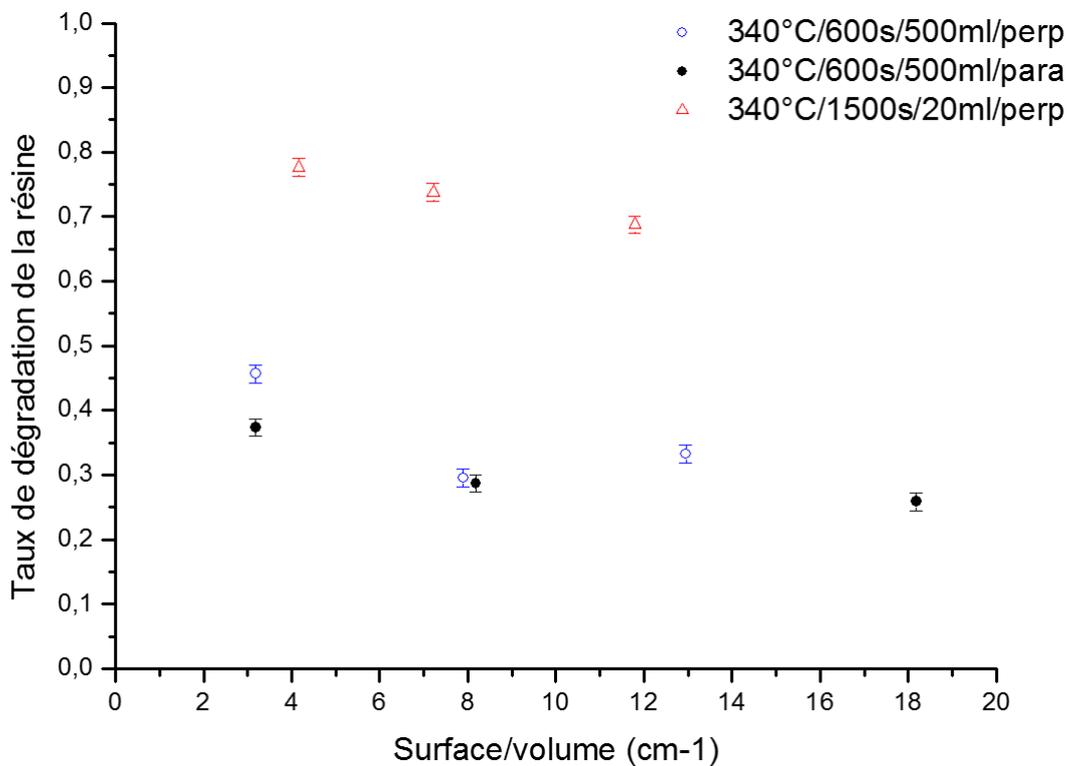


Figure II.4.4 – Évolution du taux de dégradation du composite CPP2 en fonction du rapport *surface/volume*.

### II.4.1.3 Influence du sens de la découpe

Nous nous sommes focalisés sur les séries  $320^{\circ}\text{C}/2700\text{s}/\text{perp}$  et  $320^{\circ}\text{C}/2700\text{s}/\text{para}$  de la figure II.4.3 (figure II.4.5). Ces séries ont été réalisées dans des conditions expérimentales similaires, mais avec des sens de découpe différents. On constate que, quelque soit le sens de la découpe, la tendance observée est la même que précédemment, l'augmentation du rapport  $S/V$  entraîne une diminution du taux de dégradation. Les écarts observés entre les deux séries ne sont pas assez significatifs pour conclure sur un effet du sens de la découpe. Ces écarts peuvent être attribués à l'erreur expérimentale liée à la série (barre d'erreur) ou à de légères différences de cycles de chauffe entre les séries. Le constat est le même dans le cas du composite CPP2 (séries  $340^{\circ}\text{C}/600\text{s}/\text{perp}$  et  $340^{\circ}\text{C}/600\text{s}/\text{para}$  de la figure II.4.4 (figure II.4.6).

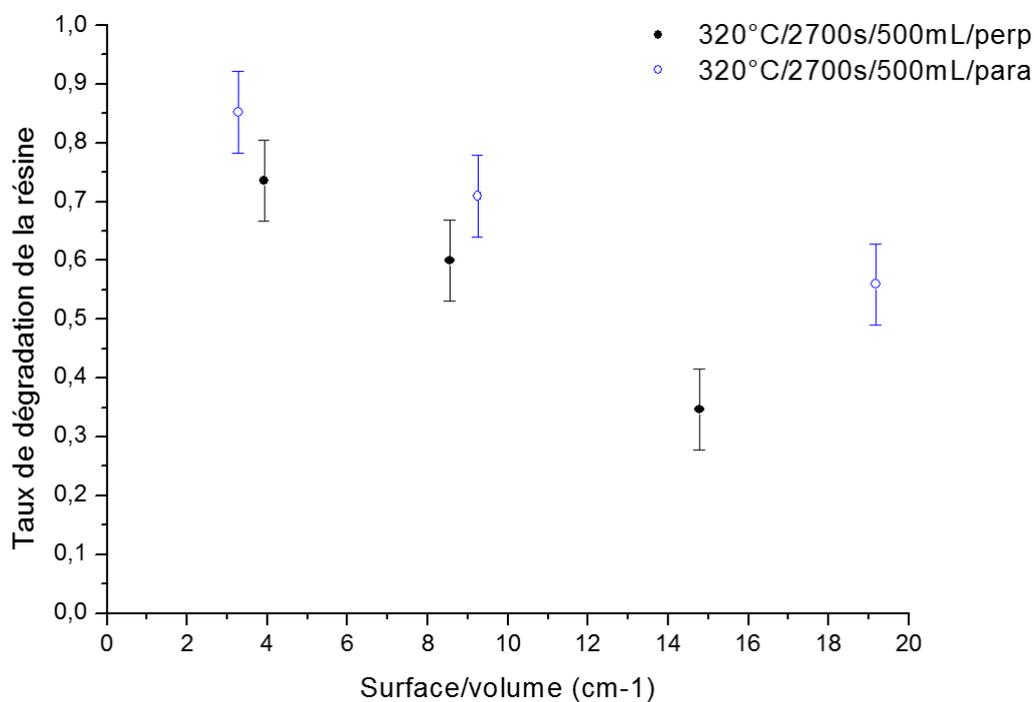


Figure II.4.5 – Évolution du taux de dégradation du composite CPP3 en fonction du rapport *surface/volume* - Influence du sens de la découpe.

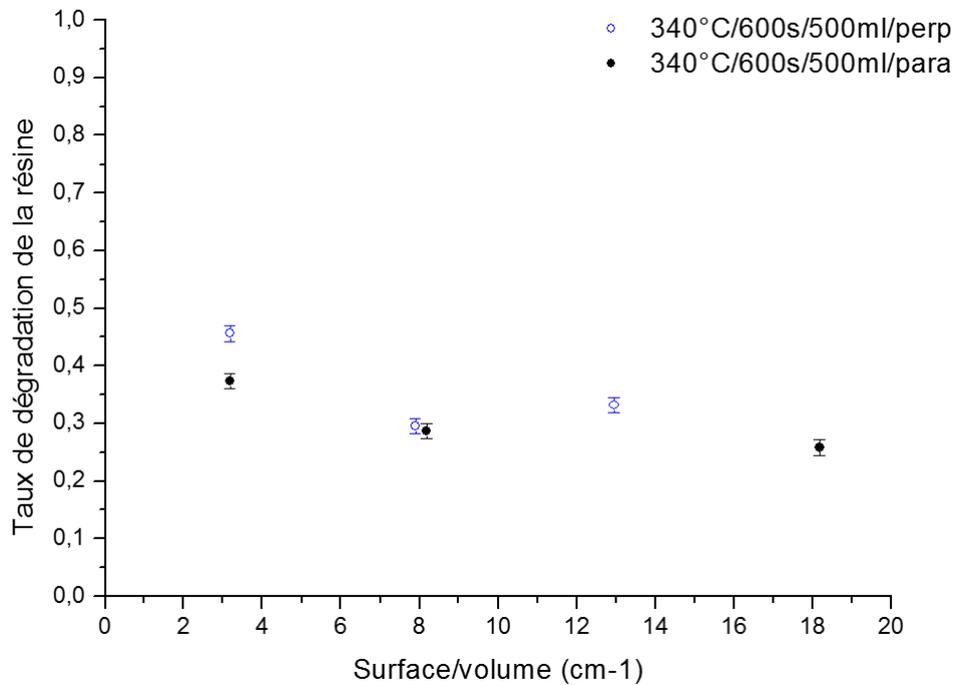


Figure II.4.6 – Évolution du taux de dégradation du composite CPP2 en fonction du rapport *surface/volume* - Influence du sens de la découpe.

#### II.4.1.4 Influence du changement d'échelle

Si on s'intéresse aux séries  $320^{\circ}\text{C}/2700\text{s}/\text{perp}$  et  $340^{\circ}\text{C}/600\text{s}/\text{perp}$  de la figure II.4.3 (figure II.4.7) qui ont été réalisées dans le réacteur de 20 mL pour la première et de 587 mL pour la seconde, on voit que dans les deux cas, la tendance observée est la même : l'augmentation du rapport  $S/V$  entraîne une diminution du taux de dégradation de la résine. La même observation est faite lorsqu'on s'intéresse aux séries  $340^{\circ}\text{C}/600\text{s}/\text{para}$  et  $340^{\circ}\text{C}/1500\text{s}/\text{perp}$  de la figure II.4.4 (figure II.4.8).

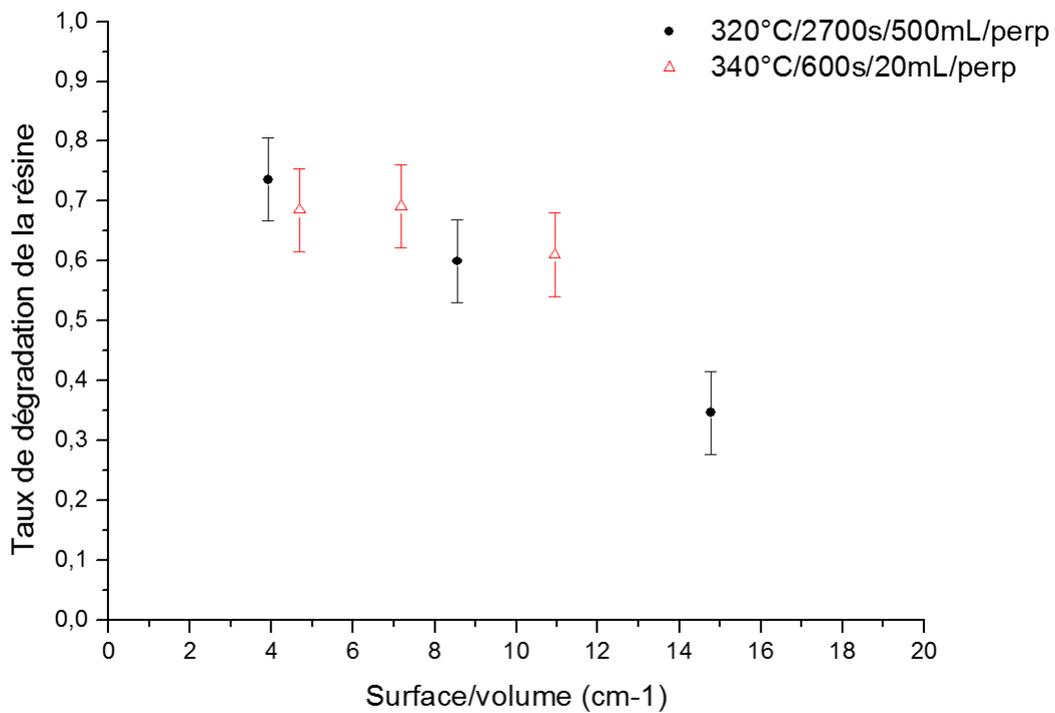


Figure II.4.7 – Évolution du taux de dégradation du composite CPP3 en fonction du rapport *surface/volume* - Influence du changement d'échelle.

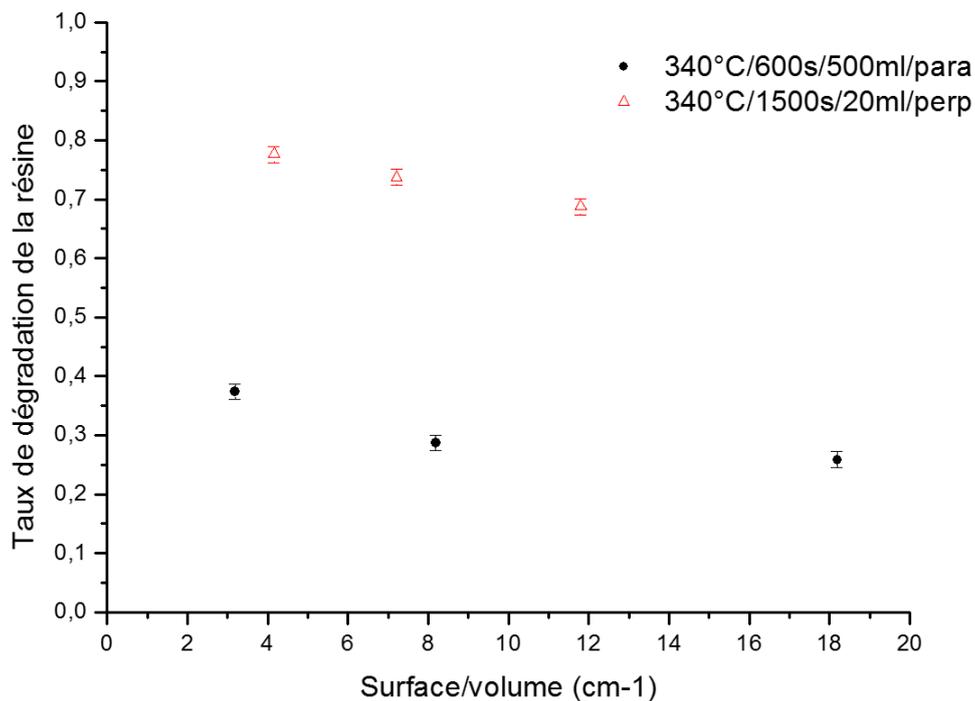


Figure II.4.8 – Évolution du taux de dégradation du composite CPP2 en fonction du rapport *surface/volume* - Influence du changement d'échelle.

En conclusion, cette étude a révélé un effet inattendu de la granulométrie. Nous avons observé que les échantillons plus fins présentent des taux de dégradation moins élevés. L'observation est similaire, quelque soit le sens de découpe et pour les deux

échelles étudiées. À notre connaissance, cette observation n'a jamais été reportée dans la littérature concernant la transformation d'un solide. Nous avons mentionné dans notre étude de la bibliographie (cf. Partie I) que des études ont été réalisées sur l'influence de la granulométrie sur le taux de transformation de la biomasse et des polymères. Dans certains cas, les auteurs ont démontré que la granulométrie n'avait pas d'influence significative sur le taux de transformation [67]. Dans d'autres cas, les auteurs ont mis en évidence un effet de la granulométrie sur le taux de transformation [65, 66, 68–71]. Cet effet se traduisait par des taux de dégradations plus élevés dans le cas des petites particules que dans le cas des particules épaisses. Cette constatation bibliographique va donc dans le sens contraire des observations que nous avons faites dans notre étude.

Pour comprendre et expliquer le mécanismes qui conduisent à cette observation inattendue. Il faut s'intéresser plus en détail à notre système réactif, constitué de composite (constitué de la résine et des fibres) et d'eau, il faut également s'intéresser aux contraintes que subit notre système et qui sont susceptibles d'influencer son évolution telle que la température et la pression. Il s'agit donc ici de répondre à deux séries de questions :

- les échantillons fins et épais interagissent-ils différemment avec le solvant (eau)?  
Si oui, comment évolue le type d'interaction avec la granulométrie?
- existe-t-il des différences de température entre les échantillons fins et les échantillons épais? Si oui, comment évolue la température avec la granulométrie?

Dans le but de simplifier la compréhension des phénomènes mis en jeu, nous avons souhaité simplifier notre système. Nous avons ainsi réalisé une étude sur la résine seule, afin de nous affranchir de l'effet de la présence des fibres de carbone.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude de l'influence de la granulométrie sur la décomposition de la résine seule (sans les fibres)

## II.4.2 Effet de la granulométrie sur la dégradation de la résine seule

### II.4.2.1 Principe de l'étude

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé une résine identique à celle contenue dans le composite CPP3, nous l'appellerons donc résine CPP3. La résine reçue à l'état liquide a subi un cycle de cuisson identique à celui utilisé au niveau industriel. Nous avons utilisé des moules en silicone de dimensions internes (en *mm*)  $L \times l \times e = 55 \times 25 \times 12$ .

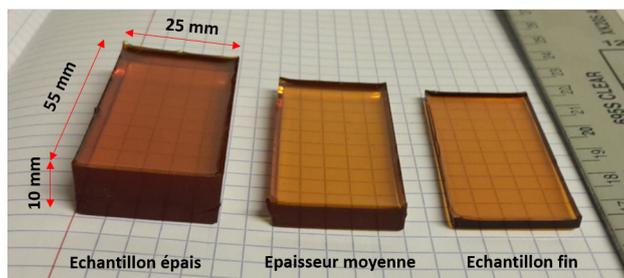
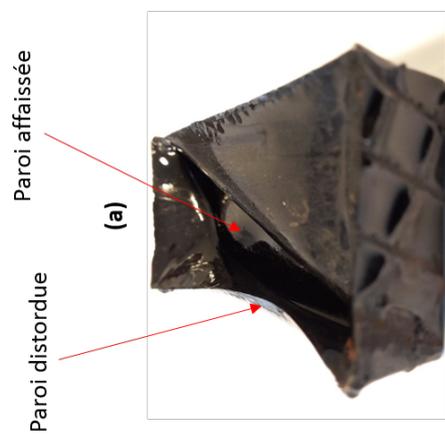


Figure II.4.9 – Échantillons de résine avant solvolysse.

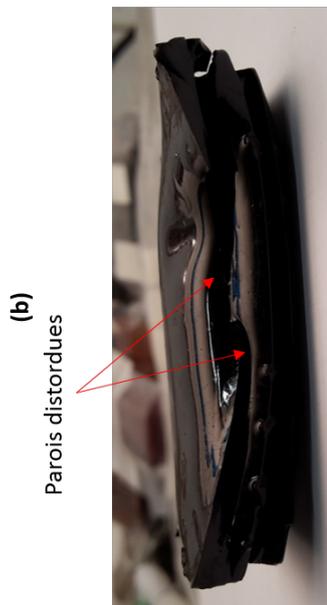
### II.4.2.2 Effet du rapport $S/V$

Afin de faire varier le rapport  $S/V$ , nous avons réalisé des éprouvettes d'épaisseurs différentes. Une seule série d'expériences a été réalisée ici. Pour ce faire, 3 échantillons de *surface/volume* 3,13, 5,13 et 13,11  $\text{cm}^{-1}$  (figure II.4.9) ont été introduits dans le réacteur 587 mL. Les échantillons sont mis dans un panier compartimenté, ils subissent donc un cycle strictement identique. Comme précédemment, nous avons visé des états de solvolysse partielle.

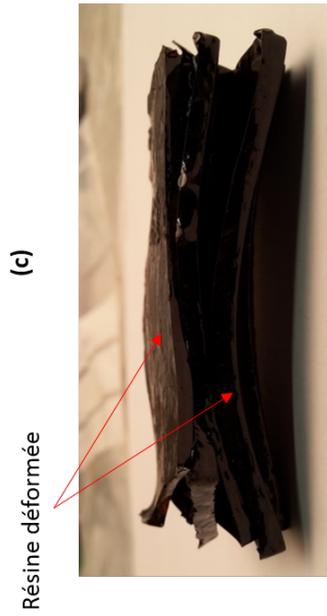
Les conditions opératoires et les résultats de cette étude sont mentionnés dans le tableau II.4.1



Echantillon 55 x 25 x 10



Echantillons 55 x 25 x 5 (x2)



Echantillon 55 x 25 x 1,7 (x 6)

Figure II.4.10 – Image des échantillons de résine après hydrolyse partielle.

La figure II.4.11 présente l'évolution du taux de dégradation de la résine en fonction du rapport  $S/V$ . On retrouve la même tendance que celle observée dans le cas des composites. Lorsque le rapport  $S/V$  augmente, le taux de dégradation de la résine diminue. Ce résultat montre que le phénomène observé est bien lié à la résine. Ce qu'on remarque également c'est que cette tendance est bien plus prononcée dans le cas de la résine seule que dans le cas du composite. En effet, on observe un écart de plus de 60% de taux de dégradation entre l'échantillon le plus épais ( $\approx 0,65$ ) et l'échantillon le plus fin ( $\approx 0$ ), tandis que dans le cas du composite CPP3, l'écart maximal observé était de 30%. Ce résultat montre que la présence de fibres tend à atténuer la tendance observée.

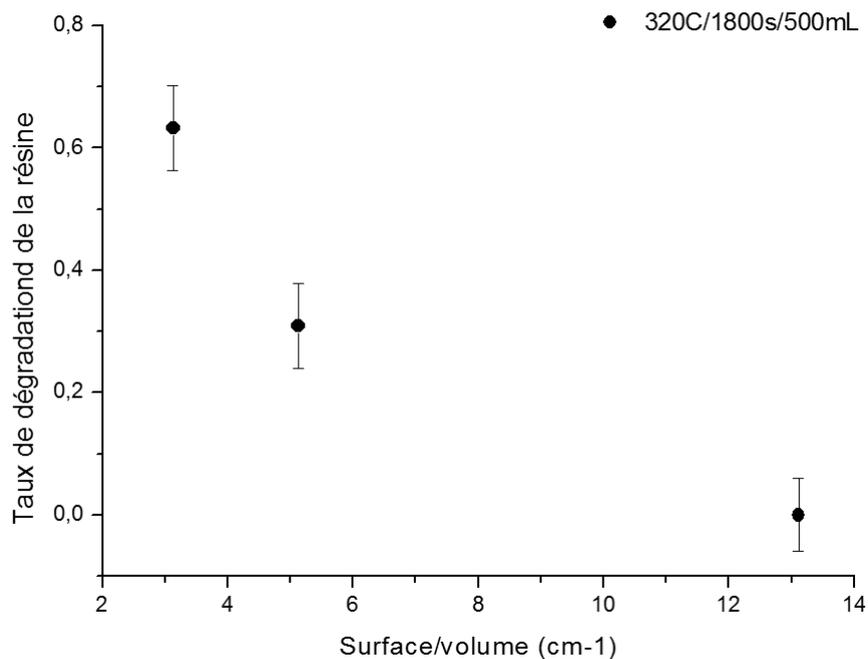


Figure II.4.11 – Évolution du taux de dégradation en fonction du rapport *surface/volume*.

Nous nous sommes intéressés de plus près à l'état de la résine après solvolysse partielle. Les images des 3 échantillons sont représentées sur la Figure II.4.11. Une fois de plus, ce que nous observons est très inattendu. Dans le cas de l'échantillon  $55 \times 25 \times 10$  (Figure II.4.11 (a)), on obtient un solide dont la structure globale se rapproche assez de la structure initiale de la résine. La surface du solide semble assez régulière. Ce qui indique qu'elle a subi peu ou pas de réactions chimiques. Ceci pose donc le problème du rôle de l'eau en tant que réactif dans la dégradation de la résine.

En y regardant de plus près, on peut voir que les parois sont distordues. Le solide semble vidé de l'intérieur, ce qui est compréhensible, étant donné le taux de dégradation évalué à 63%. On obtient au final un solide semblable à une « boîte de sardine » ouverte. Cette observation est corroborée par le fait qu'une partie de la paroi supérieure s'est affaissée. Ces observations laissent penser qu'à l'intérieur, la résine réagit plus vite qu'à paroi et que les résidus issus des réactions de dégradation sont ensuite « expulsés » du

« coeur » de la résine. La Figure II.4.12 qui montre une coupe de l'échantillon  $55 \times 25 \times 10$  permet de confirmer cette hypothèse. En effet, le solide est creux, il ne reste que des parois d'épaisseur uniforme ( $\approx 1 \text{ mm}$ ).

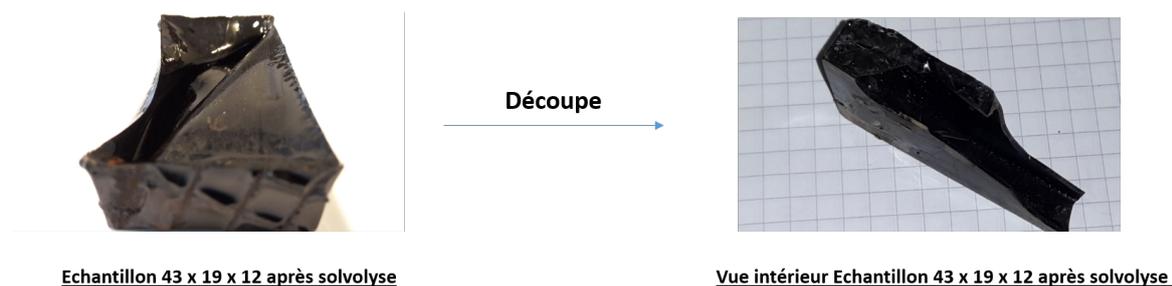


Figure II.4.12 – Découpe de l'échantillon  $55 \times 25 \times 10$  après solvolysse.

Nous avons souhaité déterminer la nature du solide constituant les parois. Pour ce faire, des analyses infrarouges ont été effectuées sur les surfaces externes et internes, mais également sur la surface externe après un polissage superficiel.

La Figure II.4.13 montre une comparaison des spectres infrarouges de la surface externe de l'échantillon  $43 \times 19 \times 12$  avant et après solvolysse. Les spectres obtenus sont assez similaires. Les différences observées sont pour la plupart liées à des différences d'intensité des pics. On note la disparition de quelques pics à  $1566 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1339 \text{ cm}^{-1}$  et  $1189 \text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'un pic à  $1311 \text{ cm}^{-1}$ . Le solide obtenu peut donc être considéré comme étant de la résine dont la transformation a à peine commencé.

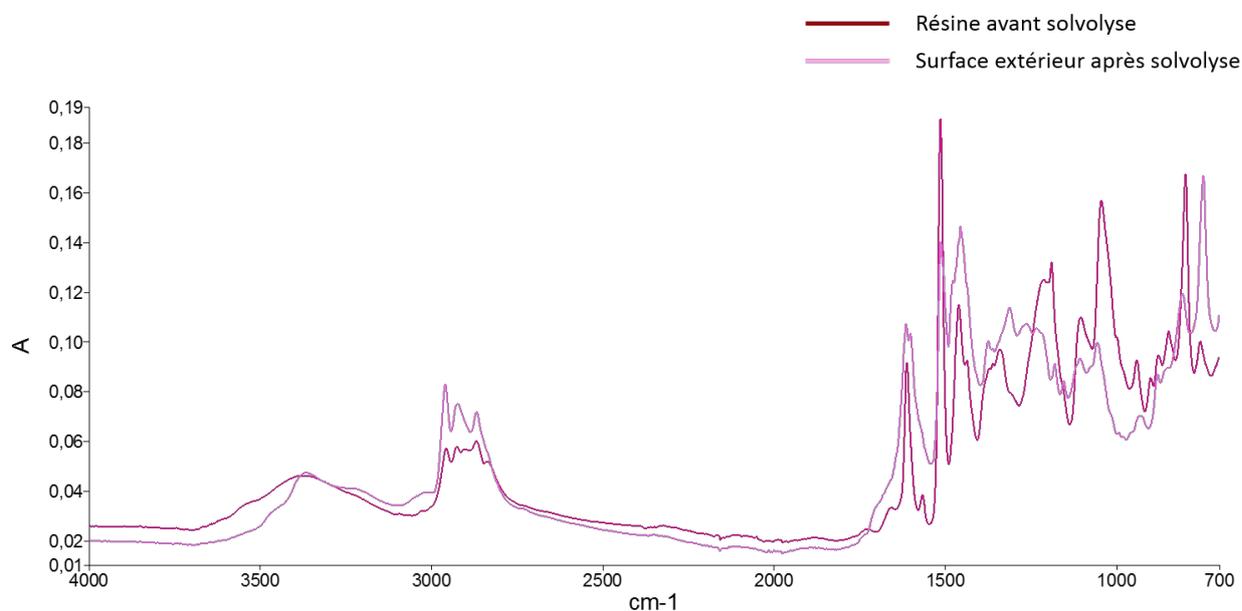


Figure II.4.13 – Comparaison des spectres infrarouges de l'échantillon  $43 \times 19 \times 12$  avant et après solvolysse.

Nous avons représenté sur la Figure II.4.14 les spectres infrarouges de la surface externe, interne et de la surface externe légèrement polie du solide obtenu après

solvolyse. Les spectres sont quasi identiques, ce qui traduit une uniformité de la composition du solide.

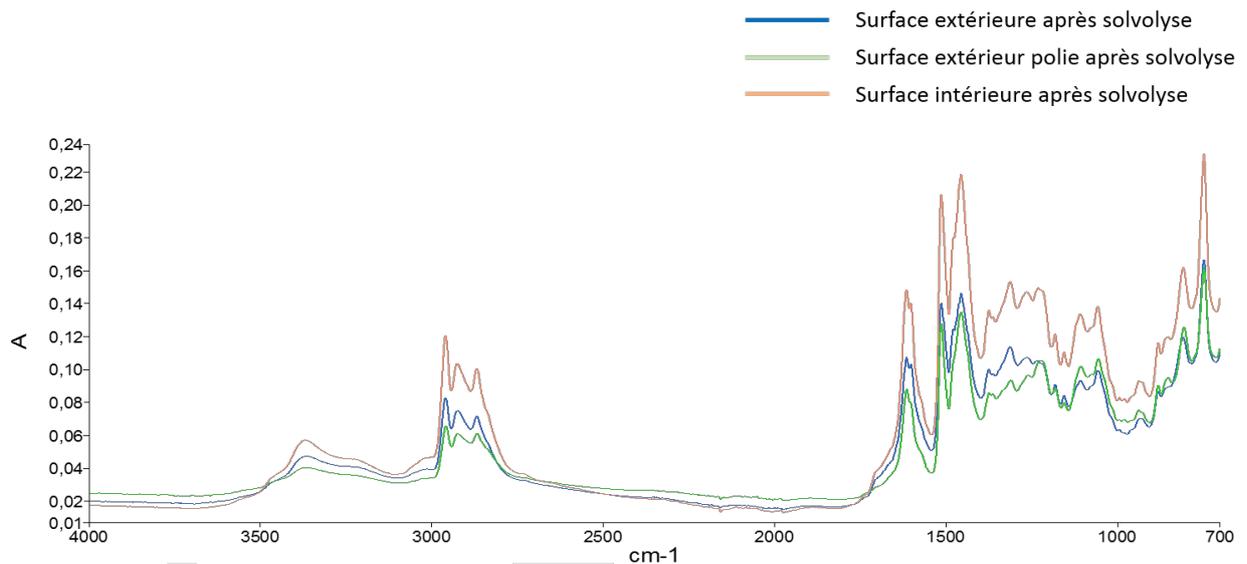


Figure II.4.14 – Composition des surfaces extérieures et intérieures de la résine après hydrolyse.

Il y aurait donc une différence de réactivité entre le « coeur » et les « frontières » de la résine. Cette différence de réactivité pourrait être liée à des phénomènes intra résines (telles que des réactions exothermiques...). Elle pourrait également être due à l'interaction inhibitrice entre la résine et l'eau, ou encore aux contraintes subies par la résine (température, pression...).

Intéressons-nous maintenant aux Figures II.4.10 (b) et (c), celles-ci révèlent l'influence de la granulométrie sur l'état final de la résine. En effet, si on regarde l'échantillon  $55 \times 25 \times 5$  (Figures II.4.10 (b)), les deux morceaux sont empilés. On observe une distorsion de la paroi, mais pas d'affaissement. Cette observation, combinée à la valeur du taux de dégradation observé ( $\approx 31\%$ ) traduit un stade moins avancé de la dégradation.

Si l'on observe l'échantillon  $55 \times 25 \times 1,7$  (figure II.4.10 (c)), les six échantillons sont empilés les uns sur les autres. Ici, pas de distorsion, ni affaissement de la paroi. On observe tout simplement une déformation des morceaux de résine. Cette observation, combinée au taux de dégradation nul, traduit un stade peu avancé du processus d'hydrolyse.

Nous faisons ici une distinction entre le terme « distordu » qui exprime un état de déformation avancé dans lequel les parois peuvent se déformer indépendamment du reste de la structure et le terme « déformé » qui décrit un état de déformation où toute la structure se déforme en même temps.

En résumé, la Figure II.4.10 montre 3 états d'avancement différents de la résine. La dégradation se fait donc en plusieurs étapes. Nous avons souhaité mettre en évidence ces étapes intermédiaires de la dégradation de la résine.

## II.4.3 Étapes de la décomposition de la résine

### II.4.3.1 Principe de l'étude

L'objectif de cette étude est d'observer les différentes étapes de la dégradation de la résine. Nous avons travaillé à l'échelle du réacteur de 20 ml. La température  $T_{cons}$  (320 °C), les ratios  $V_{eau}/V_{reacteur}$  (0,5) et  $m_{resine}/m_{eau}$  ( $\approx 0,16$ ) sont maintenus constant. Seul le temps de résidence ( $t_r$ ) varie.

Deux types d'échantillons ont fait l'objet de cette étude. Des échantillons de dimensions  $18 \times 9 \times 9$  et des échantillons de dimension  $18 \times 9 \times 3$ . Nous avons ainsi pu évaluer l'influence du rapport  $S/V$  sur la dégradation de la résine à cette échelle.

Les échantillons  $18 \times 9 \times 9$  ont été obtenus en découpant des échantillons de dimension  $55 \times 25 \times 9$  comme sur la figure II.4.15. On part ainsi d'un échantillon composé de 6 faces lisses à la sorti du moule à un échantillon composé de deux faces lisses et 4 faces striées résultantes de la découpe.

Les échantillons  $18 \times 9 \times 3$  sont obtenus en effectuant des coupes longitudinales de part et d'autre de l'échantillon  $18 \times 9 \times 9$  (figure II.4.15). On a donc également ici, un échantillon composé de deux faces lisses et 4 faces striées résultantes de la découpe.

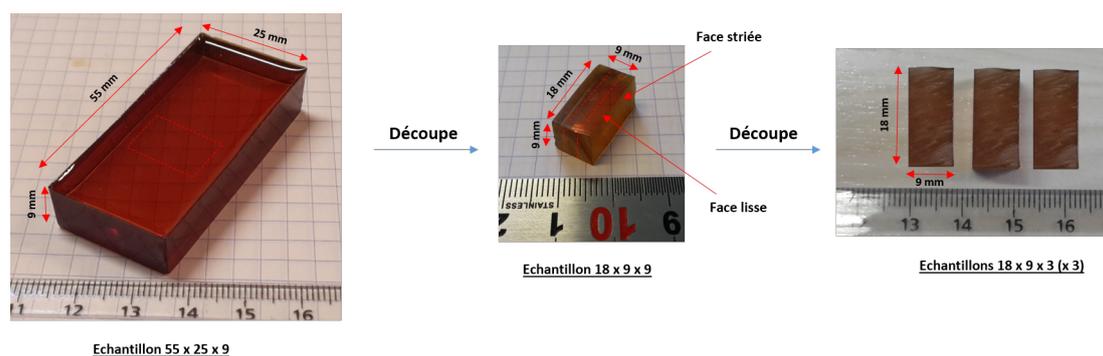


Figure II.4.15 – Découpe des échantillons de résine avant solvolysé.

#### II.4.3.1.1 Solvolysé à $T_{cons} = 320^\circ \text{ C}$ et $t_r = 5 \text{ min}$

Sur la Figure II.4.16, nous présentons 3 faces de la résine  $18 \times 9 \times 9$  après solvolysé de 5 min. Si on observe la figure II.4.16 (a) qui représente la face striée (haut), on observe une fissure de taille moyenne (fissure principale) qui parcourt toute la longueur de la résine. Si on regarde les figures II.4.16 (a) et b qui représentent respectivement la face striée (bas) et une face lisse, on observe des fissures plus étroites (fissures secondaires).

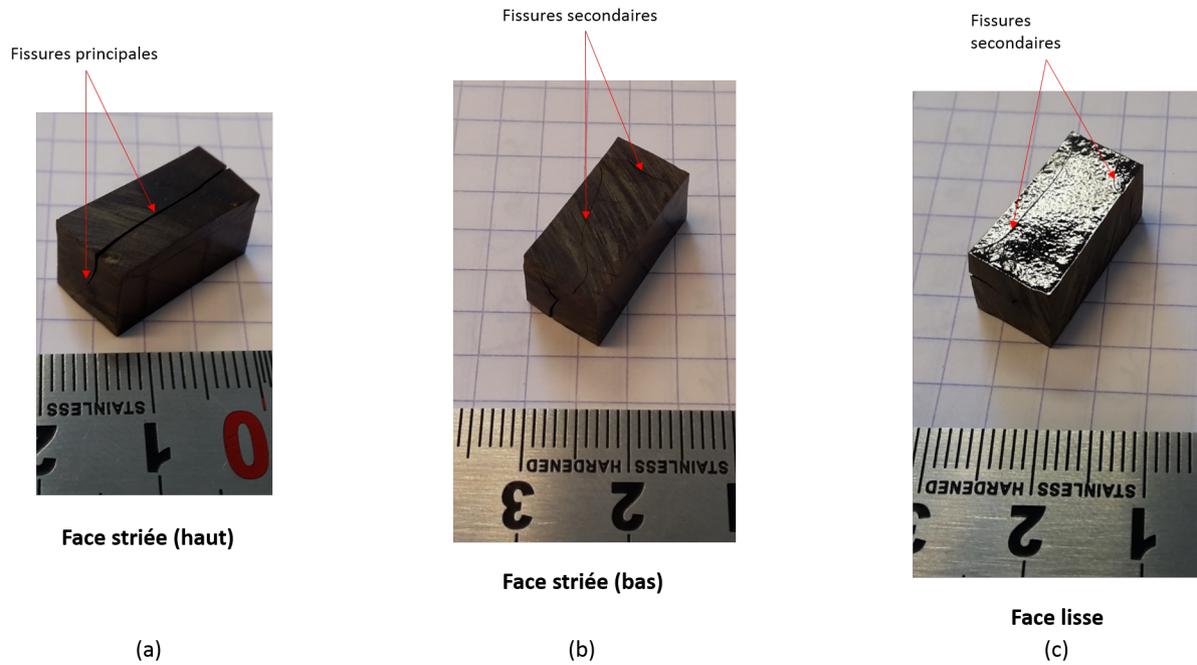


Figure II.4.16 – Échantillon 18 x 9 x 9 après solvolyse à 320 °C pendant 5 min.

Dans le cas de la résine 18 × 9 × 3 (Figure II.4.17), à ce stade on n'observe que des fissures secondaires présentes sur toutes les faces de la résine

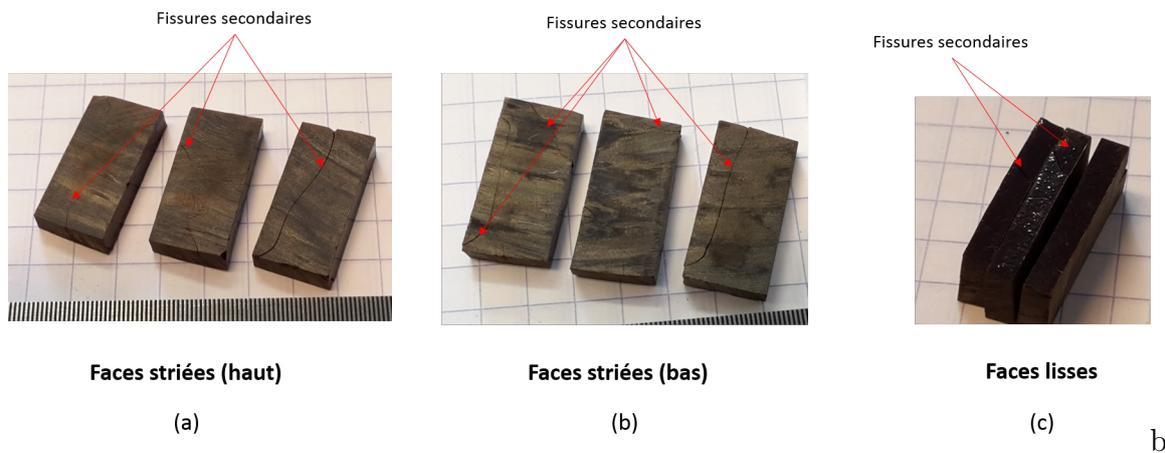


Figure II.4.17 – Échantillons 18 x 9 x 3 (x3) après solvolyse à 320 °C pendant 5 min.

#### II.4.3.1.2 Solvolyse à $T_{cons} = 320^{\circ} C$ et $t_r = 15min$

La Figure II.4.18 représente 3 faces de la résine 18 × 9 × 9 après solvolyses de  $t_r = 15 min$ . Sur la Figure II.4.18 (a), on observe une fissure principale plus large que celle observée à  $t_r = 5 min$ . Cette fissure est positionnée sur une face lisse tandis qu'elle était sur une face striée dans le cas de l'échantillon à  $t_r = 5 min$ . Sur les Figures II.4.18 (b) et (c), qui représentent respectivement une autre face lisse et une face striée, aucune fissure n'est visible.

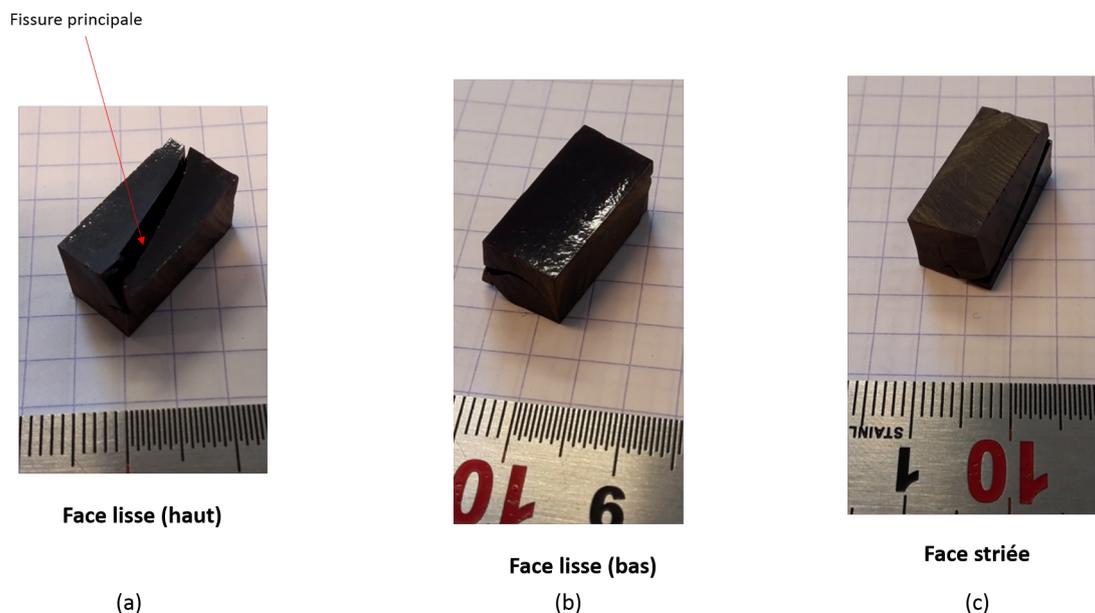


Figure II.4.18 – Échantillon 18 x 9 x 9 après solvolyse à 320 °C pendant 15 min.

#### II.4.3.1.3 Solvolyse à $T_{cons} = 320^{\circ} \text{C}$ et $t_r = 25 \text{min}$

Les faces de la résine  $18 \times 9 \times 9$  obtenue après solvolyses de  $t_r = 25 \text{min}$  sont représentées sur la Figure II.4.19. Si l'on s'intéresse plus particulièrement à la Figure II.4.19 (a) qui représente la face striée (haut), on observe un dépôt noir qui recouvre toute la face parcourue par une fissure. Lorsqu'on regarde l'image de plus près, ce dépôt semble s'être échappé de la fissure. C'est en réalité le résidu de dégradation de la résine qui ressort de la fissure et se dépose à la surface de la résine, « telle de la lave s'échappant d'un volcan ».

Lorsqu'on observe la face striée (bas) (Figure II.4.19 (b)), on observe le même phénomène à plus petite échelle, avec une faible quantité de résidu s'écoulant de la fissure. Le résidu semble s'échapper préférentiellement d'une seule fissure. Sur les faces lisses, aucune fissure n'est présente. On observe des dépôts de résidus provenant des fissures des faces striées.

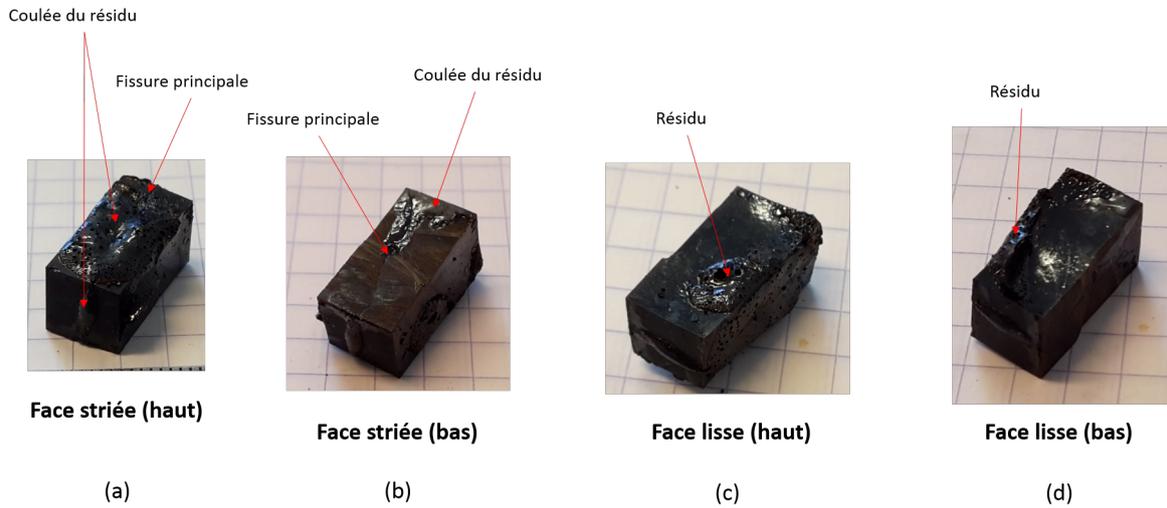


Figure II.4.19 – Échantillon 18 x 9 x 9 après solvolyse à 320 °C pendant 25 min.

#### II.4.3.1.4 Solvolyse à $T_{cons} = 320^{\circ} \text{C}$ et $t_r = 35 \text{min}$

L'état d'avancement de la dégradation de la résine 18 × 9 × 9 de  $t_r = 35 \text{min}$  n'est pas très différent de l'état à  $t_r = 25 \text{min}$  (Figure II.4.20). Sur la Figure II.4.20 (a) (Face striée (haut)) un dépôt de résidu est également observé à la surface de la résine. Les principales différences étant que la quantité de résidu à la surface semble moins importante et qu'un côté de la fissure commence à s'affaisser. Les trois autres faces présentées ne présentent aucune fissure.

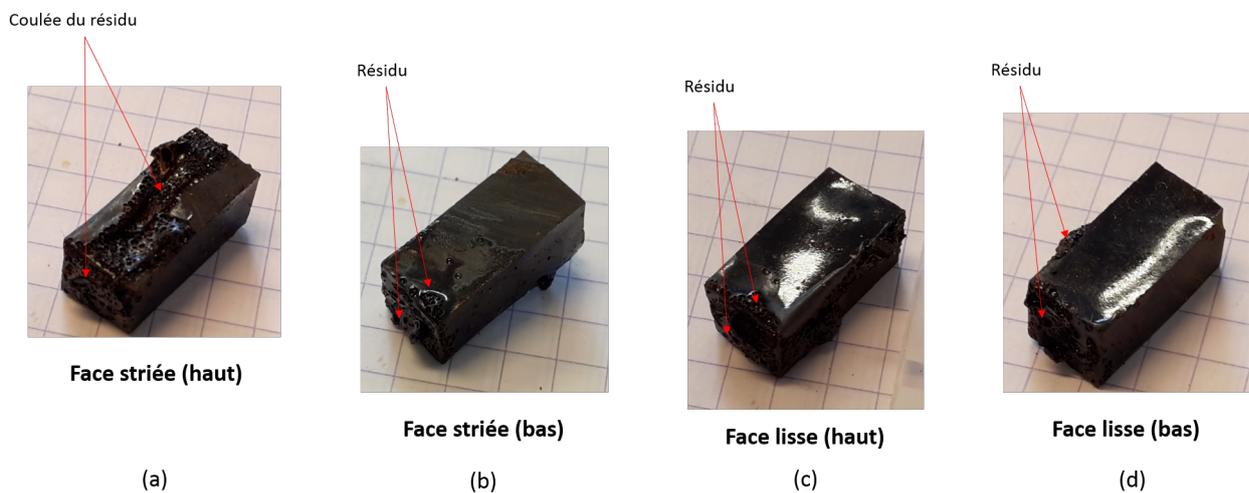


Figure II.4.20 – Échantillon 18 x 9 x 9 après solvolyse à 320 °C pendant 35 min.

Si on s'intéresse maintenant à la résine 18 × 9 × 3 (Figure II.4.21), on constate que la dégradation est bien moins avancée que dans le cas de la résine la résine 18 × 9 × 9. On observe juste une petite fissure avec un petit dépôt de résidu sur une des faces lisses. Aucune fissure n'est observée sur les faces striées.

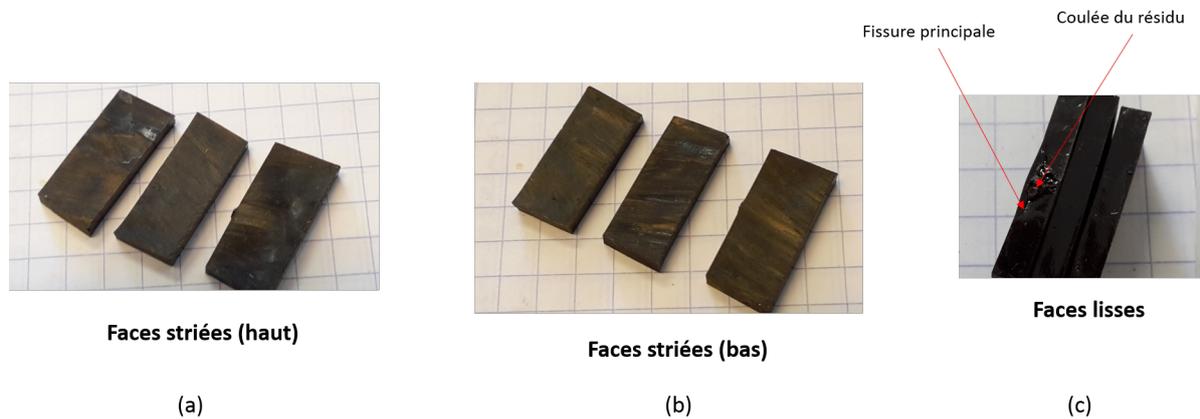


Figure II.4.21 – Échantillons  $18 \times 9 \times 3$  (x3) après solvolyse à  $320^\circ\text{C}$  pendant  $35\text{ min}$ .

#### II.4.3.1.5 Solvolyse à $T_{cons} = 320^\circ\text{C}$ et $t_r = 45\text{min}$

La Figure II.4.22 représente différentes vues de la résine  $18 \times 9 \times 9$  après solvolyse de  $45\text{ min}$ . On observe une coulée de résidu se déposant principalement sur les faces adjacentes à la fissure. On observe également une distorsion des faces de la résine. Cette distorsion est très prononcée sur les faces adjacentes à la zone de la fissure.

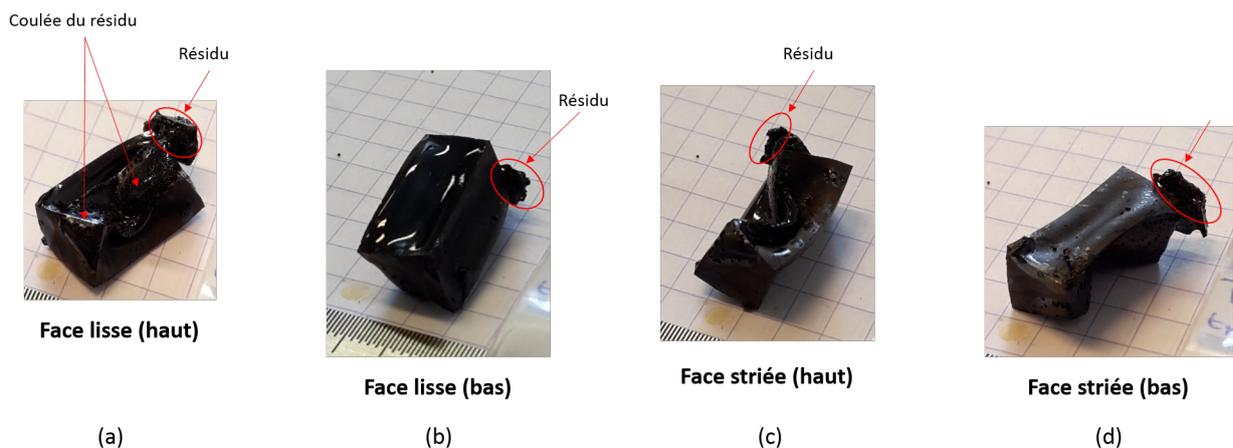


Figure II.4.22 – Échantillon  $18 \times 9 \times 9$  après solvolyse à  $320^\circ\text{C}$  pendant  $45\text{ min}$ .

Lorsqu'on s'intéresse à la Figure II.4.23 représentant le résultat obtenu dans le cas de la résine  $18 \times 9 \times 3$ , on observe des coulées de résidu à travers une fissure de l'une des faces striées (haut) et sur deux faces lisses (haut). On n'observe ni déformation ni distorsion. L'état d'avancement de la dégradation observé ici correspond à l'état d'avancement observé dans le cas de la résine  $18 \times 9 \times 9$  entre  $t_r = 25\text{min}$  et  $t_r = 35\text{min}$ . Cette observation montre clairement que le processus de dégradation de la résine  $18 \times 9 \times 3$  est plus lent que celui de la résine  $18 \times 9 \times 9$ .

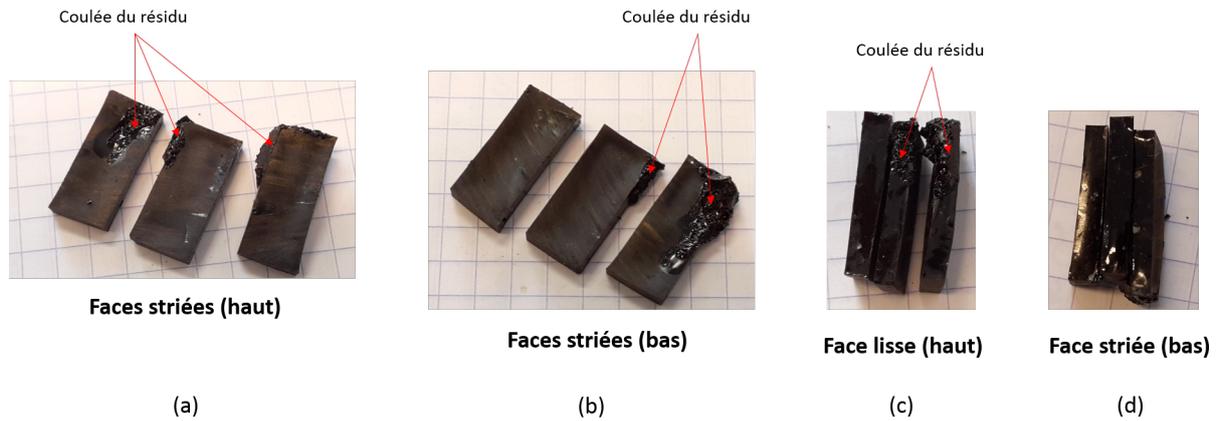


Figure II.4.23 – Échantillons 18 x 9 x 3 (x3) après solvolyse à 320 °C pendant 45 min.

D'après les observations reportées ci-dessus, la dégradation de la résine peut être décrite en 5 étapes principales :

1. Création de fissures principales et secondaires dans la résine  
Ces fissures apparaissent de façon aléatoire sur les faces de la résine, indifféremment du type de face (striée ou lisse). Il se forme en général une seule fissure principale.
2. Élargissement d'une fissure principale  
Cet élargissement s'accompagne de la disparition des micro fissures secondaires ou de l'arrêt de leur développement.
3. Dégradation homogène de l'intérieur de la résine
  - La résine commence à se dégrader de l'intérieur. La partie externe de la résine exposée à l'eau se dégrade plus lentement.
  - La résine interne dégradée est « expulsée » du « cœur » de la résine, coule et se dépose sur la partie extérieure. La résine ressemble maintenant à une « boîte » avec des parois solides d'épaisseur régulière
4. Modification de la structure de la résine  
Sous l'effet de la température et/ou de la pression, la résine devient déformable. On observe ainsi une déformation des parois. Cette déformation commence sur les parois voisines à la fissure principale et y est beaucoup plus prononcée.
5. Dégradation progressive des parois  
Au fur et à mesure que la dégradation se poursuit, les parois devenues fines et fragiles se brisent.

## II.4.4 Conclusion

Dans cette étude, nous avons montré, en étudiant l'influence du rapport  $S/V$ , que la granulométrie a une influence très importante et inattendue sur le taux de dégradation de

la résine. Ainsi, nous avons constaté que les échantillons épais se dégradent mieux que les échantillons fins. Cette influence a été démontrée pour deux types de composites (CPP3 et CPP2), à deux échelles différentes (20 mL et 587 mL) et quelque soit le sens de la découpe. Cette observation s'est avérée encore plus flagrante dans le cas de la résine CPP3 seule, révélant ainsi le rôle des fibres de carbone qui atténuent le phénomène observé, sans pour autant l'annuler. Les interrogations soulevées par cette observation nous ont poussés à réaliser une expérience visant à mettre en évidence les étapes de la dégradation de la résine. Nous avons ainsi pu mettre en évidence 5 étapes principales à la dégradation de la résine CPP3.

# II.5

## Conclusion de la Partie II

Dans cette étude, nous avons pour objectif d'identifier les paramètres qui influencent le plus le taux de dégradation de la résine. Dans un premier temps, nous nous sommes aidés de la littérature afin d'identifier les paramètres susceptibles d'influencer la dégradation de la résine. 4 paramètres ont ainsi été mis en évidence : la température ( $T_{cons}$ ), le temps de résidence ( $t_r$ ), le ratio massique (*ratio massique*) et le taux de remplissage ( $\tau$ ). Nous avons montré que la température et le temps sont les paramètres ayant le plus d'effet sur le taux de dégradation de la résine. Nous avons également vu que l'importance des effets varie d'un matériau à l'autre. Des différences importantes peuvent exister entre des matériaux de structure ou de composition proches. En conséquence, deux matériaux soumis aux mêmes conditions de solvolysse peuvent présenter des taux de dégradation différents. Dans la suite de cette étude, nos observations nous ont poussés à nous intéresser à un paramètre qui n'avait encore jamais été pris en considération dans le cas de la dégradation des composites. Nous avons donc étudié l'influence de la granulométrie. Nous avons montré, en étudiant l'influence du rapport  $S/V$ , que la granulométrie a une influence très importante et inattendue sur le taux de dégradation de la résine. En effet, nous avons constaté que les échantillons épais se dégradent mieux que les échantillons fins. Cette influence a été démontrée pour deux types de composites (CPP3 et CPP2), à deux échelles différentes (20 mL et 587 mL) et quel que soit le sens de la découpe. Nous avons pu mettre en évidence 5 étapes principales de la dégradation de la résine CPP3.



---

Étude énergétique du procédé  
d'hydrolyse

---



# *III.1*

## **Introduction**

Au cours de l'étude de la granulométrie présentée en Partie II, nous avons mis en évidence un processus de décomposition complexe. Cette observation a soulevé des questions, notamment en ce qui concerne la diffusion de la chaleur dans la résine au cours du processus. Dans cette Partie, nous tenterons de mettre en évidence les phases thermiques mises en jeu au cours de la dégradation de la résine. Pour cela, nous allons tout d'abord réaliser une étude par DSC, visant à mettre en évidence les phénomènes thermiques au cours de l'hydrolyse de la résine. Ensuite, nous étudierons les transferts thermiques au sein de la résine.



# III.2

## Étude des phénomènes thermiques au cours de l'hydrolyse par DSC

### III.2.1 Introduction

Plusieurs raisons peuvent pousser à la réalisation d'une étude thermique : identification et caractérisation d'un phénomène thermodynamique ou chimique, suivi de la cinétique d'un procédé ou encore réalisation d'un bilan énergétique. Plus précisément, une telle étude est souvent réalisée pour l'identification et la caractérisation de réactions chimiques [25] ou physiques, notamment la cinétique de réaction des polymères [25, 108], pour la caractérisation de propriétés intrinsèques d'un matériau [109] (enthalpie de transformation, capacité thermique ...), ou bien encore pour l'identification et la caractérisation de phénomènes de décomposition des matériaux [110–114]. Les données recueillies lors d'une telle étude peuvent aider à l'optimisation des procédés, en termes de qualité, de temps, d'énergie et de sécurité.

L'étude réalisée ici vise à identifier thermiquement, les phénomènes thermodynamique et/ou chimique ayant lieu au cours de l'hydrolyse de la résine CPP3. Pour ce a été utilisée.

### III.2.2 Matériels et méthodes

#### III.2.2.1 Principe de la calorimétrie différentielle à balayage

La DSC est une technique d'analyse thermique qui se base sur les échanges d'énergie lors d'une transformation physique, liés aux transitions de phase dans le matériel. On mesure ces transitions en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée. Si on chauffe ou refroidit un matériau, il peut se passer une réaction chimique et/ou un phénomène physique. Un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours de cette réaction [115]. Les dispositifs les plus répandus sont les DSC à flux de chaleur et les DSC à compensation de puissance.

Un appareil de DSC à flux de chaleur est constitué d'un bloc thermostaté (four ou

enceinte d'une façon plus générale), permettant d'assurer les variations programmées de températures (croissante, décroissante, constante). Celui-ci qui comprend deux résistances chauffantes positionnées de façon symétrique. Pour chaque essai, l'échantillon à analyser est placé dans un creuset (creuset échantillon). Un second creuset identique est utilisé comme référence (creuset référence). Chacun des 2 creusets est placé sur une résistance chauffante. La température de fonctionnement du four va de l'ambiante à 450 °C à pression ambiante. Des thermocouples permettent d'enregistrer les températures de l'échantillon ( $T_e$ ) et de la référence ( $T_r$ ) (ou leur différence) en fonction du temps ou de la température du four (cf Figure III.2.1).

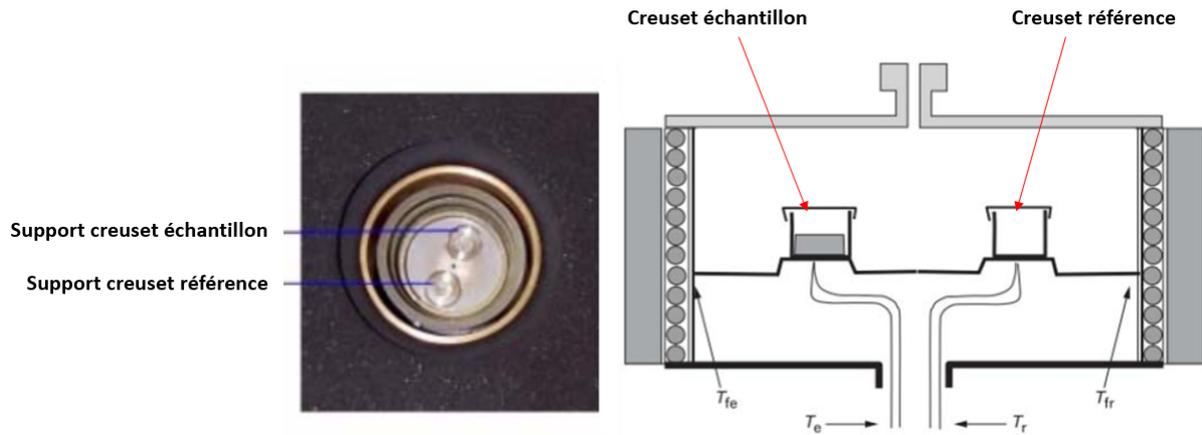


Figure III.2.1 – Schéma de principe d'un appareil de DSC à flux de chaleur [20].

Les différences de température coté échantillon et coté référence sont transformés en flux de chaleur, respectivement  $\Phi_e$  (équation III.2.1) et  $\Phi_r$  (équation III.2.2).

$$\Phi_e = \frac{T_{fe} - T_e}{R_e} \quad (\text{III.2.1})$$

$$\Phi_r = \frac{T_{fr} - T_r}{R_r} \quad (\text{III.2.2})$$

Avec,  $R_e$  et  $R_r$ , respectivement les résistances thermiques échantillon et référence/four,  $T_e$  et  $T_{fe}$ ,  $T_r$  et  $T_{fr}$  les températures respectives échantillon, paroi du four côté échantillon, référence, paroi du four côté référence [20].

C'est la différence des flux,  $\Delta\Phi = \Phi_e - \Phi_r$ , qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température [20].

### III.2.2.2 Le calorimètre utilisé

L'appareil utilisé pour cette étude est une DSC à flux de chaleur, de référence DSC6, de la marque Perkin Elmer (cf figure III.2.2).

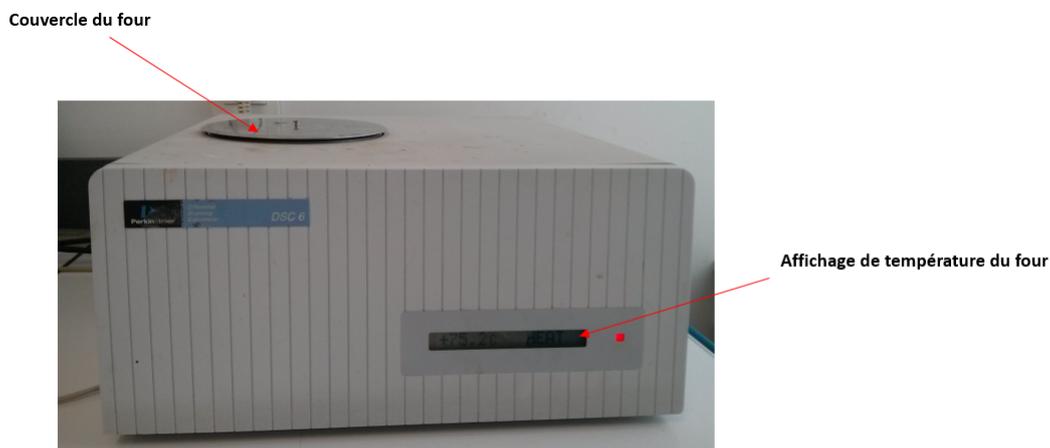


Figure III.2.2 – Appareil DSC6 de la marque Perkin Elmer.

### III.2.2.3 Les creusets utilisés

#### III.2.2.3.1 Les creusets de type 1 : Essais préliminaires

Dans un premier temps, une étude préliminaire a été réalisée en utilisant des creusets du même type que ceux déjà utilisés dans les travaux de El Ghazzaoui [19]. Ces creusets sont constitués d'une coupelle et d'un couvercle en acier. Des joints en cuivre sont utilisés (cf Figure III.2.4 et III.2.3) pour assurer l'étanchéité du système lors de la montée en température et donc en pression (transformation isochoire). L'ensemble coupelle+couvercle+joint forme un creuset pesant en moyenne  $660\text{ mg}$ , avec un diamètre d'environ  $3,5\text{ mm}$  et une hauteur d'environ  $4\text{ mm}$ . Il a une contenance de  $30\text{ }\mu\text{l}$ . Il est capable de fonctionner à haute pression ( $18\text{ MPa}$ ) et haute température ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ces nous ont été fournis par Perkins Elmer.



Figure III.2.3 – Coupelle DSC haute pression Perkins Elmer.



Figure III.2.4 – Joints DSC haute pression.

### III.2.2.3.2 Creusets de type 2 : Étude DSC

Les creusets de type 1 étant limité à une pression maximale de 18 MPa, ceux-ci ne sont pas adaptés aux niveaux de pression maximale que nous souhaitons atteindre pour l'étude DSC ( $P_{max} > 30 MPa$ ). Cette étude a été réalisée en utilisant des creusets à usage unique de 20  $\mu l$ , constitué d'une coupelle en acier inoxydable 1.4435 et d'un couvercle en acier inoxydable 1.4301 (figure III.2.5). Une fois serti, le creuset ne peut plus être ouvert. Il peut fonctionner jusqu'à une température de 600 °C et une pression de 60 MPa. L'ensemble coupelle + couvercle forme un creuset pesant environ 2200 mg, avec un diamètre d'environ 3,5 mm et une hauteur d'environ 10 mm. Ces creusets nous sont fournis par SWISSI Process Safety GmbH<sup>©</sup>.



Figure III.2.5 – Coupelle DSC haute pression.

Le dispositif expérimental utilisé ici ne permet ni d'imposer, ni de mesurer la pression à l'intérieur des creusets. La pression ne peut donc pas être contrôlée dans notre cas, elle dépend des autres paramètres du système ( $T, \tau, m_{Resine}/m_{H_2O}$ ).

### III.2.2.4 Le système réactif

Le matériau étudié ici est la résine CPP3, qui est une résine réticulée, composée d'un précurseur époxyde et de deux agents durcisseurs aminés. L'eau distillée sur verre a été utilisée comme solvant. Elle nous a été fournie par LABOGROS<sup>©</sup>.

## III.2.3 Expérimentations et modélisation

### III.2.3.1 Essais préliminaires

L'étude de la bibliographie réalisée en Partie I nous a permis de déterminer une plage de température pour l'hydrolyse entre 250°C et 440°C [31]. L'étude de El Ghazzaoui [19] nous a permis d'affiner nos conditions expérimentales. En effet, elle montre qu'une résine époxyde peut être hydrolysée à une température de 340°C. Dans les mêmes travaux, elle a également étudié les phases thermiques lors de l'hydrolyse d'une résine époxyde par Calorimétrie différentielle à balayage.

Pour cette étude préliminaire, une dizaine d'essais ont été réalisés. Nous avons travaillé avec des valeurs maximales de température ( $T_{cons}$ ) comprises entre 335 °C et 360 °C, une vitesse de chauffe comprise entre 2 °C.min<sup>-1</sup> et 10 °C.min<sup>-1</sup>, et un temps de palier entre

5 min et 30 min. Le tableau III.2.1 représente l'ensemble des essais réalisés, les résultats seront commentés dans la suite de ce chapitre.

Tableau III.2.1 – Récapitulatif des essais préliminaires.

Essai N°	$T_{cons}$ (°C)	$m_{H_2O}^{Ech}$ (mg)	$m_{Resine}$ (mg)	$m_{Resine}/m_{H_2O}$	$\tau$	$\beta$ (°C.min <sup>-1</sup> )	$t_r$ (min)	Qualité de la décomposition
1	335	10	7,1	0,71	0,33	5	0	partielle
2	335	10	6,5	0,65	0,33	5	10	partielle
3	335	15	4,8	0,32	0,5	2	30	totale
4	335	15	5,3	0,35	0,5	2	120	totale
5	350	15	6,3	0,42	0,5	2	0	partielle
6	355	15	5,1	,34	0,5	2	10	totale
7	355	15	4,9	0,33	0,5	2	120	totale
8	360	10	6,2	0,62	0,33	2	20	totale
9	360	15	3,3	0,22	0,5	2	20	totale
10	360	15	4,1	0,27	0,5	2	20	totale

### III.2.3.2 Modélisation

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les creusets de type 2 ont des caractéristiques inhabituelles pour une utilisation en DSC. En effet ils pèsent plus de 2200 mg alors que les creusets couramment utilisés en DSC ont une masse inférieure au gramme. De plus, avec une hauteur d'environ 10 mm, ils sont largement plus haut que des coupelles classiques qui font entre 1 et 2 mm de haut. Cela pourrait poser problème, car l'hypothèse de base lorsque l'on réalise des essais en calorimétrie différentielle à balayage est, d'une part, l'uniformité du champ de température à l'intérieur du creuset et, d'autre part, une température dans le creuset qui suit la température de consigne. On comprend donc aisément que l'augmentation de l'inertie thermique des creusets (masse) nous pénalise sur ces deux aspects. Nous avons donc cherché à définir les limites d'utilisation de ces nouveaux creusets à l'aide d'une modélisation numérique. Nous avons choisi d'étudier un système simplifié constitué uniquement d'un creuset rempli à 50% d'eau ( $\tau = 0,5$ ).

Le logiciel sur lequel nous nous sommes appuyés pour réaliser ces travaux est ANSYS®. Il s'agit d'un code basé sur la méthode des éléments finis pour résoudre des problèmes qui peuvent être multiphysiques. Dans cette étude, nous présentons uniquement la modélisation des échanges thermiques entre le système d'étude et le milieu extérieur.

#### III.2.3.2.1 Conditions de la modélisation

La figure III.2.6 présente la géométrie utilisée pour réaliser la modélisation. Les creusets étant en acier, nous avons donc pris les propriétés thermocinétiques d'un acier de type inoxydable (masse volumique 7850 kg.m<sup>-3</sup>, conductivité thermique 25 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et capacité thermique 450 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Nous les avons prises constantes dans la gamme de température dans laquelle nous travaillons, l'objectif ici étant simplement de vérifier

l'uniformité de la température dans le réacteur ainsi que l'écart entre la température du réacteur et la température de consigne.

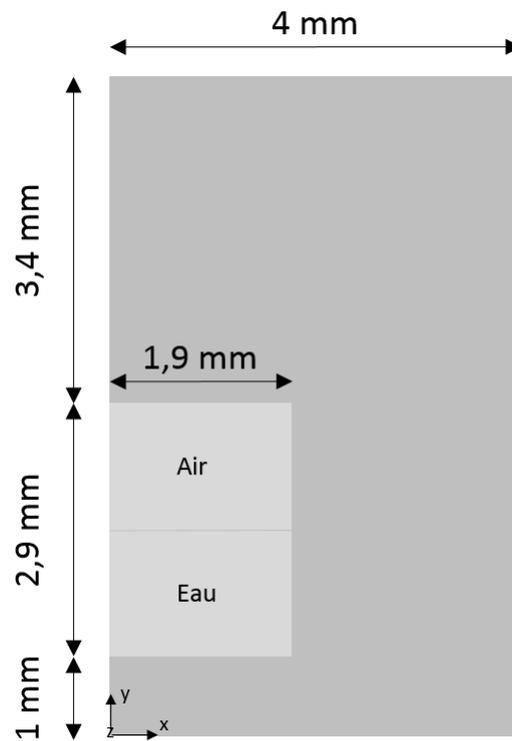


Figure III.2.6 – Géométrie modélisée.

Pour le fluide, nous avons considéré l'eau avec des propriétés thermophysiques dépendantes de la température et de la pression dans la gamme étudiée. Les conditions aux limites sont présentées sur la Figure III.2.7.

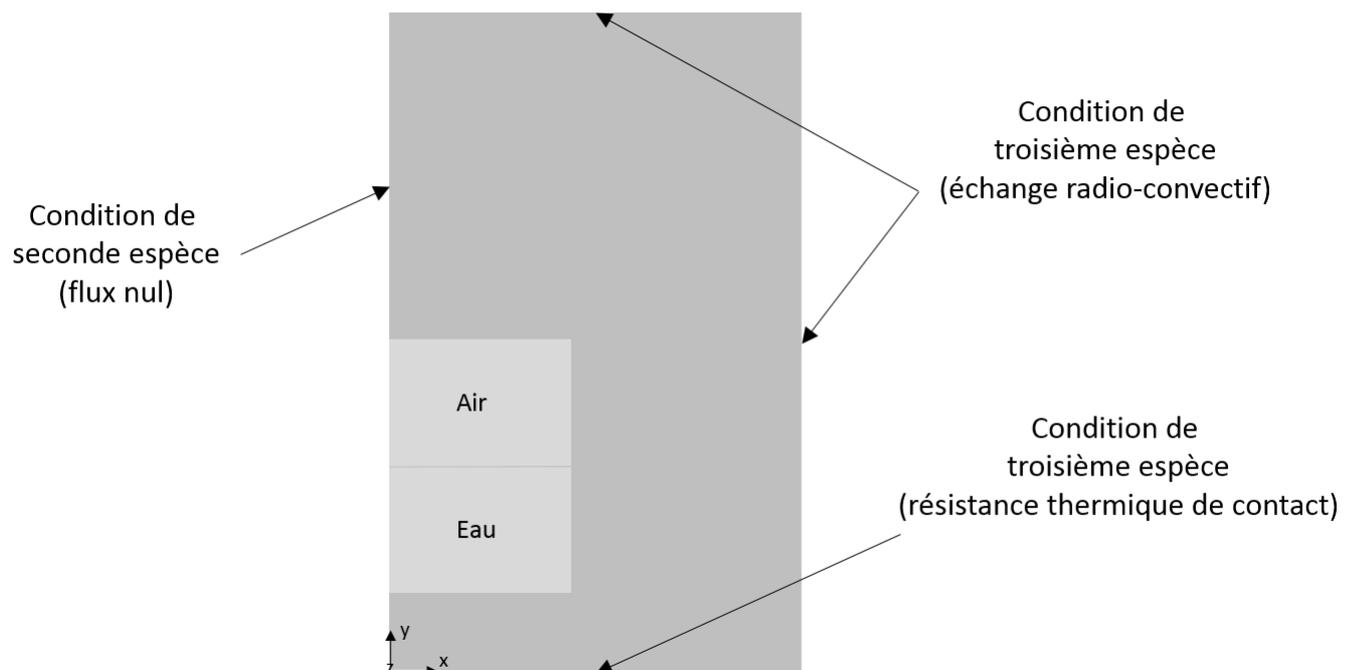


Figure III.2.7 – Conditions aux limites.

Le creuset est donc considéré posé sur le four de la DSC. Il existe donc une résistance thermique de contact (RTC) entre ces deux éléments. Dans la littérature, cette RTC dépend de la qualité des surfaces en contact (rugosité). Ainsi dans le cas de deux métaux mis en contact, sa valeur se situe entre quelques  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$   $\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ . On supposera dans la modélisation que la tête du four de la DSC suit parfaitement la température de consigne imposée. Il échange par ailleurs par ses surfaces extérieures avec le gaz neutre ambiant en écoulement dans le calorimètre. Nous considérerons un échange de nature radiato-convectif avec un coefficient d'échange constant, mais relativement faible en raison des propriétés radiatives du creuset (surface réfléchissante) et de la faible vitesse des gaz dans la tête de mesure de la DSC. Le cycle thermique appliqué en DSC est constitué d'une isotherme initiale d'une minute à  $20^\circ\text{C}$ , celle-ci est suivie d'un chauffage à la vitesse de  $10^\circ\text{C}$  par minutes jusqu'à  $370^\circ\text{C}$ . À cette température une isotherme de cinq minutes est réalisée. Les résultats de cette modélisation seront présentés plus loin dans ce chapitre.

Afin de modéliser le comportement de notre système, l'équation de la chaleur que nous rappelons ci-dessous a été résolue (Équation I.4.10).

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [a(T) \cdot T(x,t)]$$

$T(x,t)$  est la température du matériau.

$a(T)$  est la diffusivité thermique du matériau et est donné par l'équation I.4.11 que nous rappelons ci-dessous :

$$a(T) = \frac{\lambda(T)}{\rho(T) \cdot C_p(T)}$$

$\lambda(T)$ ,  $C_p(T)$ ,  $\rho(T)$  sont respectivement, la conductivité thermique, la capacité thermique et la masse volumique du matériau.

### III.2.3.3 Principe de l'étude DSC

Dans ses travaux, El Ghazzaoui [19], a réalisé une étude DSC de l'hydrolyse des résines époxydes. Travaillant à une vitesse de chauffe  $\beta = 10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  et à des temps de résidence ( $t_r$ ) compris entre 5 et 10 *min*, elle estime que la dégradation commence à  $350^\circ\text{C}$ . Nous nous sommes inspirés de ces travaux pour définir les cycles thermiques à appliquer (Figure III.2.8).

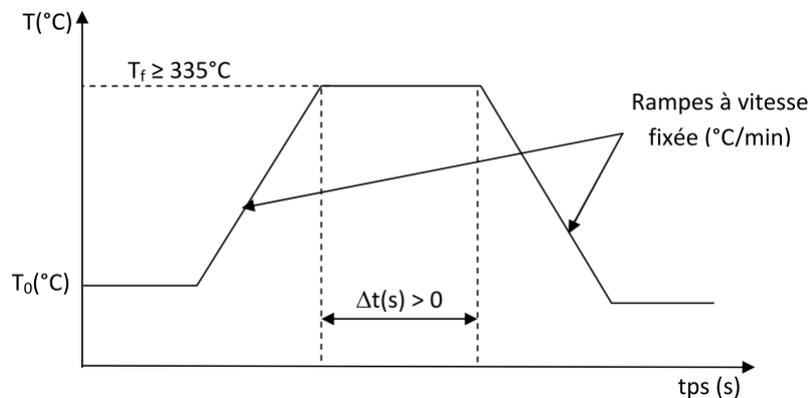


Figure III.2.8 – Profil des cycles thermiques appliqués en DSC.

Pour cette étude DSC, plusieurs configurations ont été étudiées. Chaque configuration correspond à une composition différente en eau et/ou résine creusets. Une série d'essais a été réalisée pour chaque configuration.

### III.2.3.3.1 Configuration 1

Le creuset de référence et le creuset échantillon sont tous les deux vides. Les courbes obtenues avec cette série d'essais serviront de ligne de base. Ces essais permettront également de vérifier la régularité des mesures, ainsi que la répétabilité des résultats avec les réacteurs à vide. Pour l'étude de la régularité, des essais obtenus à différentes conditions expérimentales seront comparés. Pour l'étude de la répétabilité, des essais obtenus dans des conditions expérimentales similaires seront comparés. Seuls les creusets seront différents. C'est ce que nous appellerons la répétabilité à creusets variables.

### III.2.3.3.2 Configuration 2

Le creuset échantillon contient de l'eau et le creuset de référence est vide. Plusieurs masses d'eau ont été utilisées. Les courbes obtenues avec cette série d'essais constitueront des points de repère permettant de discerner les événements thermiques imputables à l'eau et à ses changements de phases. La régularité et la répétabilité vont également être évaluées. Deux autres aspects de la répétabilité que nous appellerons répétabilité à cycle ininterrompu et répétabilité à cycle interrompu seront évalués ici. Cela consiste dans le premier cas à effectuer des cycles consécutifs et identiques au cours de la même expérience. Dans le second cas, de nouvelles expériences sont réalisées dans des conditions expérimentales identiques, mais avec des creusets différents ou encore, les creusets sont réutilisés dans une nouvelle expérience avec un ou plusieurs cycles identiques au premier.

Ces essais ont aussi pour objectif de valider la faisabilité de notre étude. Pour cela, les données obtenues seront comparées avec les données du NIST (cf État de l'art - Partie I).

### III.2.3.3.3 Configuration 3

Le creuset de référence est vide et le creuset échantillon contient de l'eau et de la résine. Différentes masses d'eau et de résine ont été utilisées. Cette série d'essais à 2 objectifs : déterminer le comportement thermique du mélange eau + résine et discerner les effets de l'eau, de la résine et l'interaction entre les 2. La répétabilité des mesures à cycles ininterrompus sera également évaluée.

### III.2.3.3.4 Configuration 4

Le creuset de référence contient de l'eau et le creuset échantillons contient de l'eau et de la résine. L'objectif visé ici est d'évaluer la possibilité d'utiliser un creuset de référence à l'eau afin de mettre en évidence l'influence de la résine sur l'évolution du flux de chaleur. La répétabilité des mesures à cycles ininterrompus sera également évaluée.

L'ensemble des 44 essais réalisés dans le cadre de cette étude énergétique est présenté dans le Tableau III.2.2.

Tableau III.2.2 – Récapitulatif des essais DSC.

Essai N°	$T_{cons}$ (°C)	$m_{H_2O}^{Ref}$ (mg)	$m_{H_2O}^{Ech}$ (mg)	$m_{Resine}$ (mg)	$m_{Resine}/m_{H_2O}$	$\tau$	$\beta$ (°C.min <sup>-1</sup> )	N° creuset (Ech-Ref)
1	360	0	0	0	0	0	2	9/3'
2	390	0	0	0	0	0	2	3/1'
3	390	0	0	0	0	0	2	3/1'
4	390	0	0	0	0	0	2	3/1'
5	390	0	0	0	0	0	2	3/1'
6	390	0	0	0	0	0	2	3/1'
7	400	0	0	0	0	0	2	8/2'
8	400	0	0	0	0	0	2	8/2'
9	400	0	0	0	0	0	2	8/2'
10	360	0	9,7	0	0	0,48	2	8/2'
11	390	0	10,2	0	0	0,51	2	2/1'
12	390	0	10,2	0	0	0,51	2	2/1'
13	390	0	10,2	0	0	0,51	2	2/1'
14	390	0	10	0	0	0,5	1	23/1'
15	390	0	11,1	0	0	0,56	2	1/1'
16	390	0	11,1	0	0	0,56	2	1/1'
17	390	0	11,1	0	0	0,56	2	1/1'
18	390	0	11	0	0	0,55	1	19/1'
19	380	0	11,8	0	0	0,59	1	5'/1'
20	380	0	11,9	0	0	0,6	1	21/1'
21	335	0	14	0	0	0,7	1	6'/1'
22	335	0	14	0	0	0,7	1	6'/1'
23	360	0	10,1	6,4	0,63	0,51	2	9/3'
24	370	0	9,9	3,3	0,33	0,5	2	6/1'
25	390	0	10,4	3	0,29	0,52	2	4/1'
26	390	0	10,4	3	0,29	0,52	1	4/1'
27	390	0	10	6,2	0,62	0,5	1	20/1'
28	390	0	10,3	1,7	0,16	0,52	2	5/1'
29	400	0	9,8	2	0,2	0,49	2	7/1'
30	360	0	12	2,8	0,23	0,6	2	10/3'
31	360	0	11,8	6,6	0,56	0,59	2	11/3'
32	390	9,9	10,1	0	0	0,51	1	16/4'
33	325	9,9	9,9	7,7	0,78	0,5	1	15/4'
34	335	9,9	10,1	6,7	0,66	0,51	1	14/4'
35	360	9,9	10	7,5	0,75	0,5	1	12/4'
36	360	9,9	10	7,5	0,75	0,5	1	12/4'
37	360	9,9	10,1	10,4	1,02	0,51	1	13/4'
38	390	9,9	10,1	6,7	0,67	0,51	1	14/4'
39	390	9,9	9,9	7,7	0,78	0,5	1	15/4'
40	390	9,9	10,1	2,2	0,22	0,51	1	17/4'
41	390	9,9	9,9	6,7	0,68	0,5	1	24/4'
42	390	9,9	9,9	7,2	0,73	0,5	1	16/4'
43	390	11,8	11,7	6,6	0,56	0,59	1	18/5'
44	335	14	10	6,5	0,65	0,5	1	22/6'

## III.2.4 Résultats et discussion

### III.2.4.1 Essais préliminaires

Dans cette étude, l'état de décomposition de la résine a été déterminé de façon qualitative, par simple observation des produits de réaction. Les observations ont été reportées dans le Tableau III.2.1.

Figure III.2.9 montre les résultats l'évolution de l'état de la résine. On a de gauche à droite :

- la résine avant fermeture du creuset (a) ;
- la résine après un chauffage à 335°C suivi d'un refroidissement immédiat (b) ;
- l'intérieur du creuset après un temps de palier de 30 *min* à 335 °C (c).

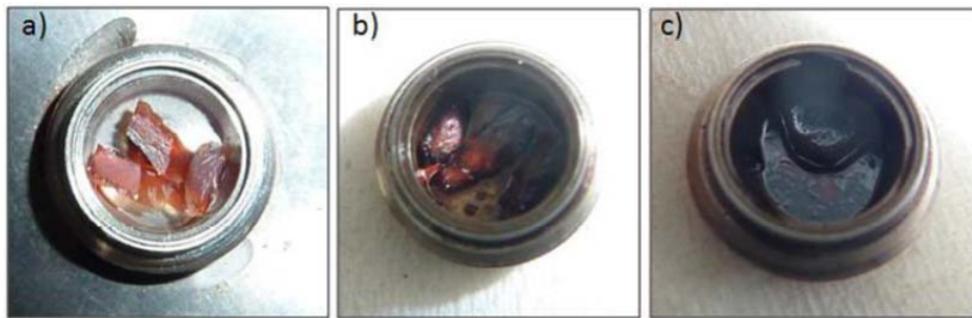


Figure III.2.9 – Intérieur des creusets DSC réutilisables à différent instant.

Les essais réalisés à une température de 335 °C ont montré que, lorsque  $t_r = 0$  (le four est refroidi dès la température atteinte  $T_{cons}$ ), la décomposition n'est pas observée. On observe tout de même un noircissement de la résine (Figure III.2.9b). Un résultat identique a été obtenu pour une température de 350 °C. La décomposition totale de la résine peut être obtenue à 335 °C pour un temps de 30 *min* ou à des temps plus courts à 355 °C (10*min*).

En conclusion à ces essais préliminaires, nous avons déduit qu'il faut atteindre la température de 335°C pour observer un début de dégradation. Cette dégradation apparaît uniquement lorsque le temps de résidence à une température supérieure ou égale à 335°C est non nul (figure III.2.9). Enfin, le temps de maintien en température nécessaire à la dégradation décroît lorsque l'on augmente la température du palier.

Les cycles thermiques que nous appliquerons en calorimétrie devront donc être conformes avec ces trois remarques et auront donc le profil présenté sur la Figure III.2.8

### III.2.4.2 Résultats de la modélisation

Sur la figure III.2.10 nous présentons le profil des températures à la fin de l'isotherme à 370°C dans le cas d'un contact de très bonne qualité entre le creuset et le four ( $RTC = 5.10^{-4} \text{ m}^2.K.W^{-1}$ ).

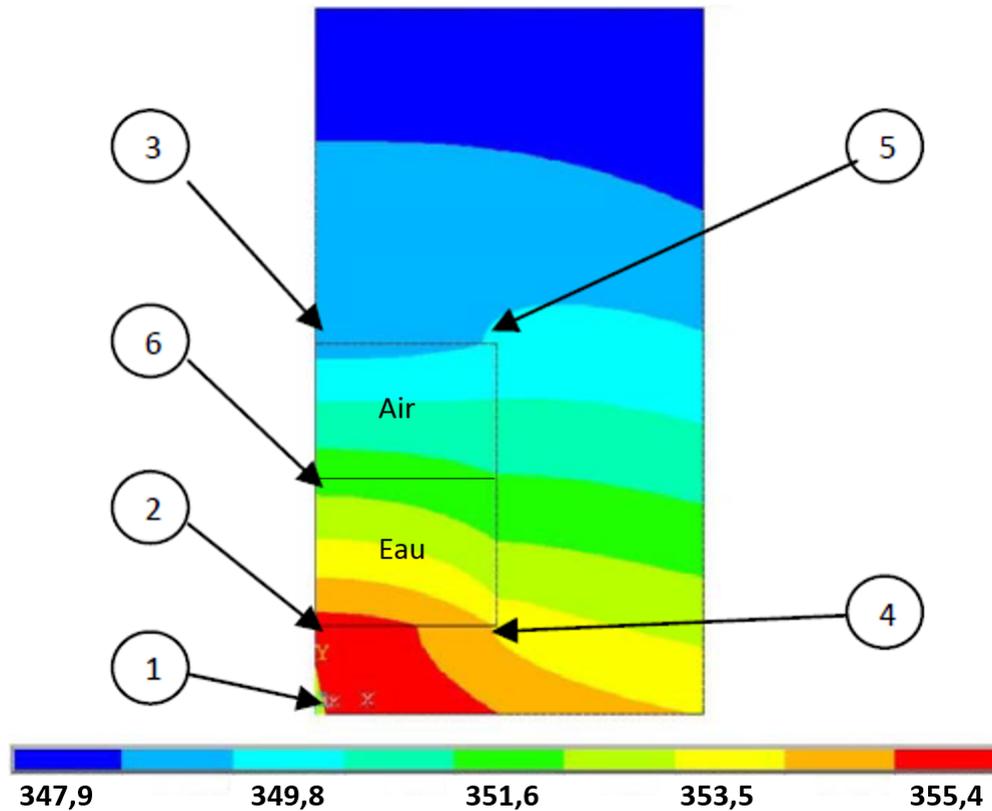


Figure III.2.10 – Profil de température après 5 minutes à 370°C.

Deux choses essentielles sont à noter sur cette figure. Tout d'abord, après cinq minutes à 370°C, le creuset n'atteint au maximum que 355°C environ, soit un écart à la consigne de 15°C. En outre, la température n'est pas totalement uniforme dans le creuset à ce même instant. Dans la zone qui nous intéresse, celle du fluide, l'écart de température peut atteindre  $\pm 4^\circ\text{C}$ .

Pour mieux comprendre ces résultats, nous avons dans un premier temps travaillé avec deux valeurs de RTC pour une vitesse de chauffage de 10°C par minutes. Un premier cas correspondant à un état de surface four-creuset médiocre soit une RTC de  $2.10^{-3} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$  et un second cas pour lequel on a déjà considéré une bonne qualité de l'interface soit une RTC de  $5.10^{-4} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ . La figure III.2.11 présente l'évolution de la température prise au point 1 (cf Figure III.2.10) en fonction du temps pour les deux valeurs de RTC, ainsi que la température de consigne.

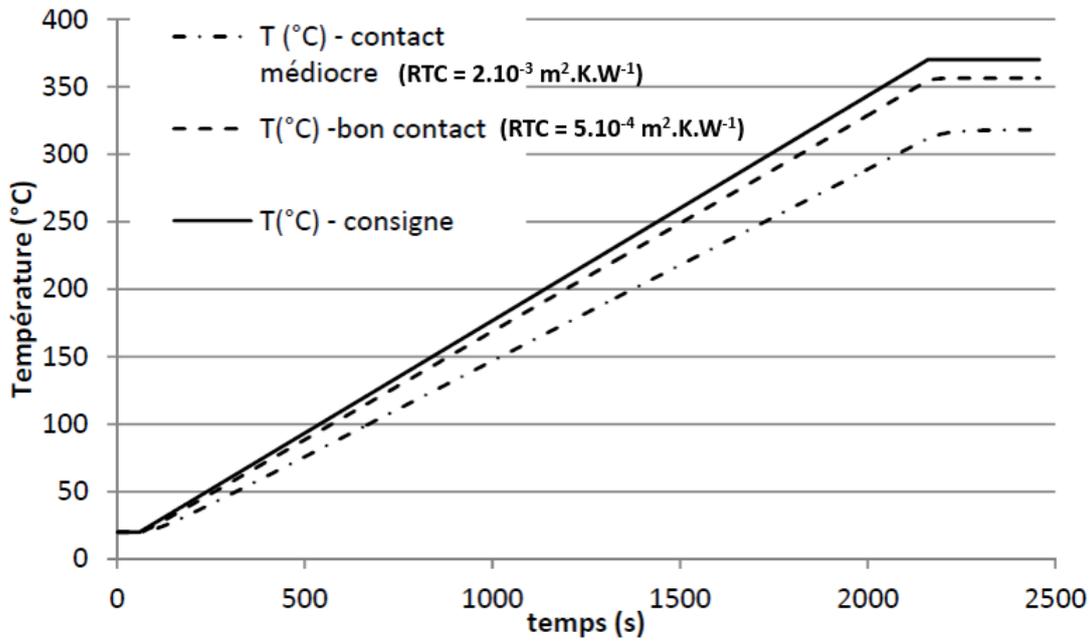


Figure III.2.11 – Température en fonction du temps - Influence de la RTC.

Il est clair sur cette figure que la qualité du contact a un rôle très important sur la température de la base du réacteur. On remarque ainsi que celle-ci n'atteindra jamais la température de consigne, l'écart à la consigne pouvant atteindre près de 60°C en plateau dans le cas d'un contact médiocre (cf figure III.2.12).

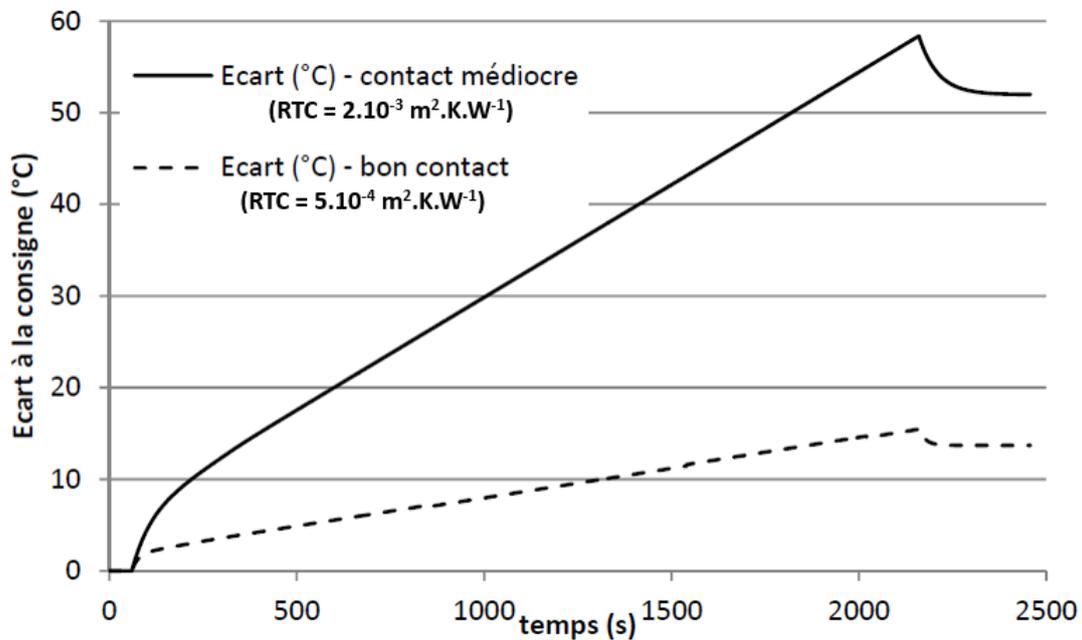


Figure III.2.12 – Écart de température à la consigne pour 2 valeurs de RTC, en fonction du temps.

Lorsque l'on analyse l'uniformité de la température au sein de la zone du fluide (points 2 à 6 de la figure III.2.10), nous obtenons des différences qui peuvent atteindre plus ou moins 4°C dans la zone du fluide par rapport à la partie centrale de l'eau. Soit un écart

maximal de  $8^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}$  par minutes (cf. figure III.2.13). Sur la figure III.2.13, nous traçons la différence de température entre le point 6 de la figure III.2.10 et les points 2 à 5 de cette même figure. Nous remarquons que l'écart de température est fonction du temps. Sur la rampe de chauffage, en raison de la diffusivité du fluide, les différences de température croissent très régulièrement pour atteindre en pointe environ plus ou moins  $4^{\circ}\text{C}$ . Lorsque l'on atteint le palier à  $370^{\circ}\text{C}$ , les écarts de températures s'amenuisent légèrement, mais restent assez importants.

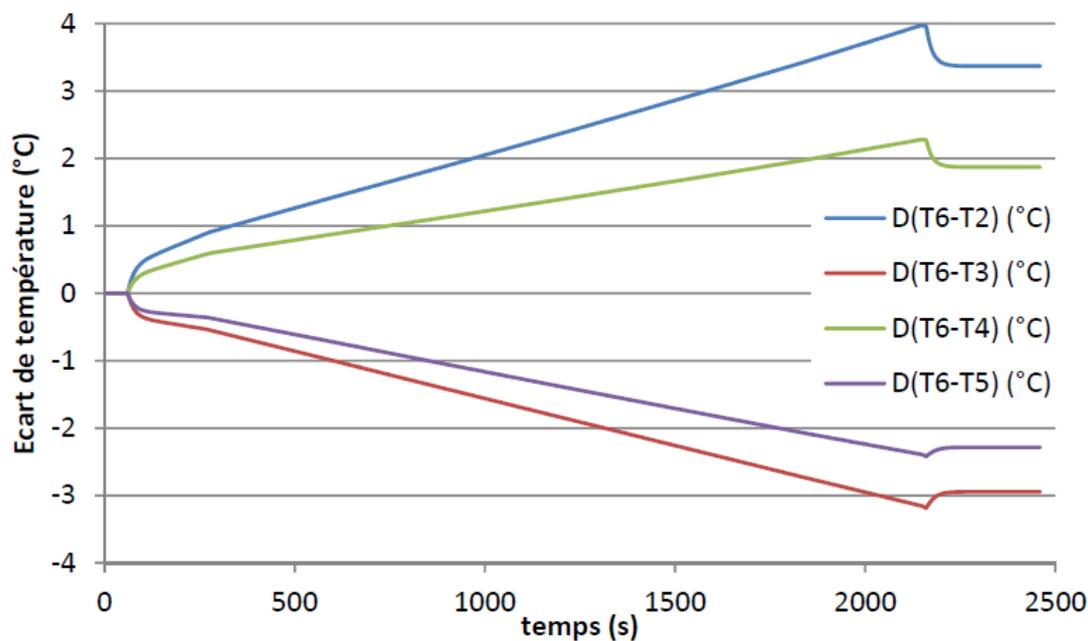


Figure III.2.13 – Écart de température dans la zone du fluide.

Lorsque qu'on diminue la vitesse de montée en température, l'écart de température dans le creuset diminue aussi. Ainsi lorsque l'on chauffe à  $1$  ou  $2^{\circ}\text{C}$  par minute, l'écart se réduit à environ plus ou moins  $1,5^{\circ}\text{C}$ .

Cette analyse numérique simple nous a permis de quantifier les résultats que nous attendions et ainsi mieux établir notre plan d'expérience pour l'étude de la solvolysse en DSC.

Ainsi, en raison du contact imparfait entre les creusets et la tête de four, nous aurons toujours un écart de quelques degrés entre la température de consigne et celle du creuset. Dans notre cas les creusets ont un bon état de surface ainsi que le four ce qui nous permet d'estimer cet écart à  $15$  à  $20^{\circ}\text{C}$ . Les températures réelles dans les creusets, sur les paliers que nous ferons, seront donc toujours entre  $15$  et  $20^{\circ}\text{C}$  plus faibles que celles imposées en consigne.

De par l'inertie thermique accrue des nouveaux creusets, nous devons adapter les vitesses de montés en température pour nous assurez d'une uniformité de température la meilleure possible dans la zone du fluide, des creusets. Nous ne dépasserons donc pas une vitesse de chauffe de  $1$  à  $2^{\circ}\text{C}$  par minutes dans les expériences présentées par la suite, même si cela nous pénalise en « étalant » une éventuelle énergie libérée.

### III.2.4.3 Résultats de l'étude DSC

Le travail de modélisation que nous avons réalisé nous a permis de nous assurer que nos creusets massifs peuvent également être assimilés à des micros réacteurs de solvolysse utilisable en DSC. Nous avons ainsi pu réaliser une étude thermique qui balaye non seulement le domaine sous-critique, mais également le supercritique.

En nous aidant des résultats de l'étude préliminaire, nous n'avons conservé que les essais permettant atteindre un niveau thermique suffisant pour initier la dégradation du polymère et dont la rampe de chauffage était raisonnable pour maintenir un écart de température dans le creuset qui permet de considérer la zone de mesure comme étant quasi-isotherme. L'évolution du flux de chaleur a été tracée en fonction de la température de consigne.

#### III.2.4.3.1 Configuration 1 : les deux creusets sont vides

Afin de tester la reproductibilité de nos mesures, nous avons évalué la régularité de nos mesures ainsi que leur répétabilité. La Figure III.2.14 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température de consigne, pour les essais DSC1(Cycle1), DSC2(Cycle1), DSC4(Cycle1), DSC5(Cycle1) et DSC9(Cycle1), réalisé avec des creusets différents (cf Tableau III.2.2). Les courbes obtenues présentent globalement le même profil. On observe dans tous les cas une chute du flux de chaleur à forte pente au début du cycle, qui est due à la constante de temps des creusets. On a ensuite une rupture de pente suivie d'une baisse de flux de chaleur à plus faible pente. On observe des écarts en terme d'intensité du flux entre les différentes courbes. Toutefois, ces écarts restent faibles et sont de l'ordre de quelques  $mW$ .

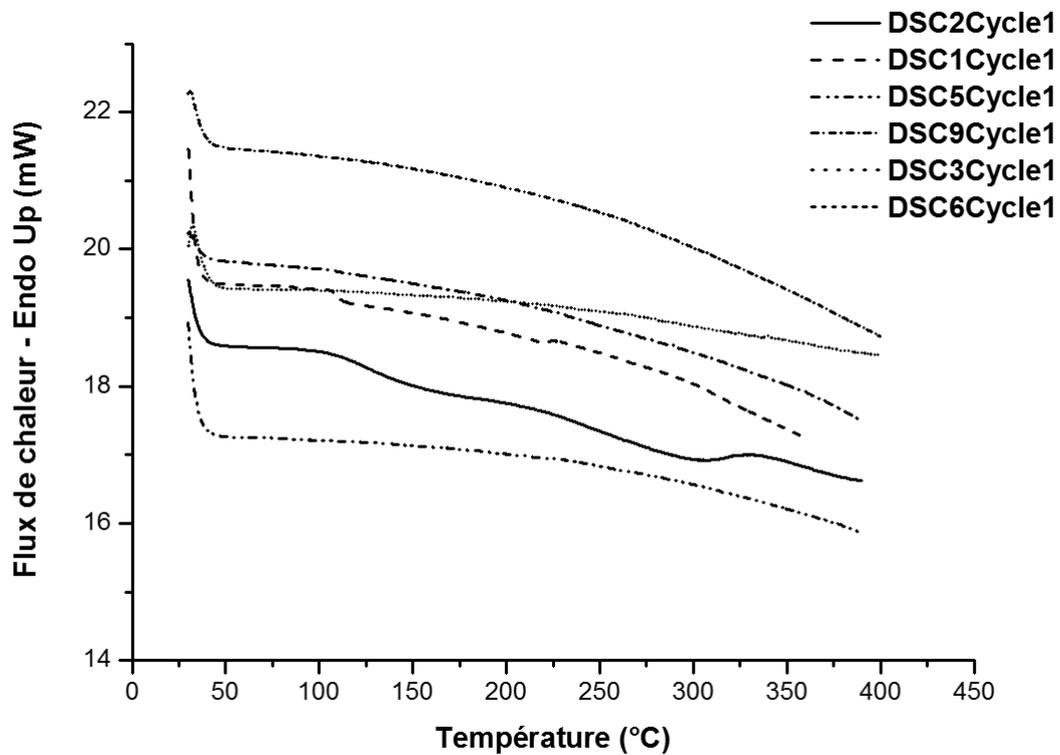


Figure III.2.14 – Régularité des mesures.

Si on s'intéresse plus particulièrement aux essais DSC2(Cycle1) et DSC9(Cycle1) (Figure III.2.15) réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, mais avec des creusets différents, on remarque que la courbe DSC2(Cycle1) présente des ondulations, contrairement à la courbe DSC9(Cycle1) qui est assez régulière. Toutefois les ondulations observées ont une amplitude très faible inférieure au  $mW$ .

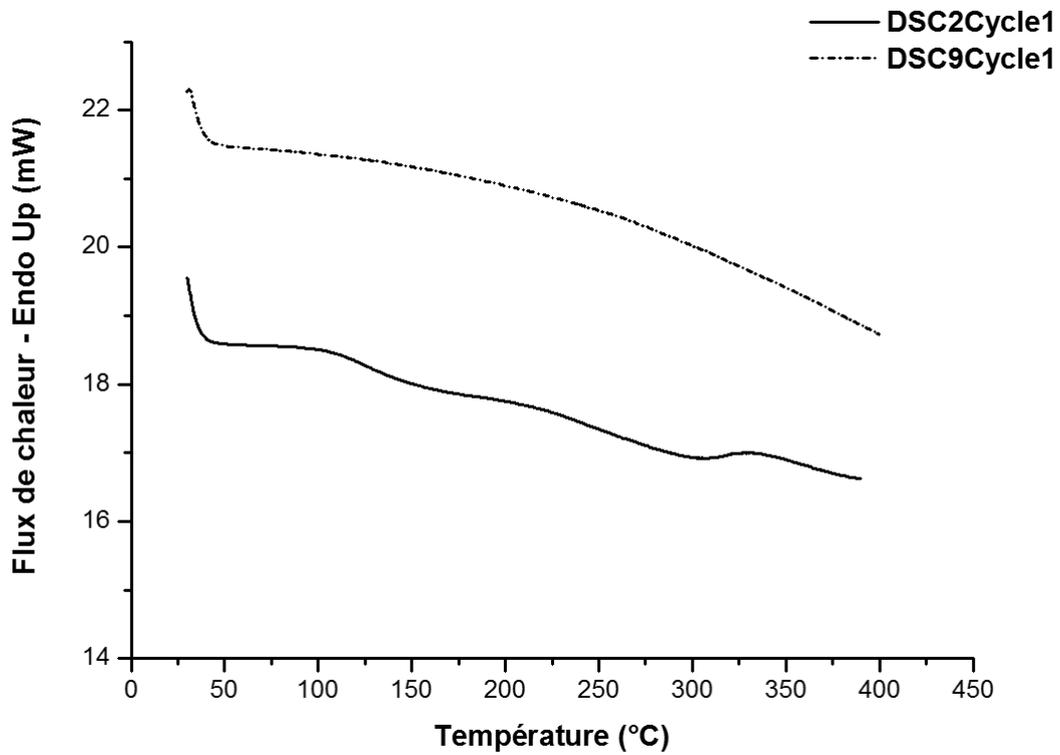


Figure III.2.15 – Répétabilité des mesures après changement de creuset.

La Figure III.2.16, montre les résultats de l'essai DSC19(Cycle1). Les courbes obtenues pour les trois cycles se superposent, traduisant ainsi une bonne répétabilité des mesures.

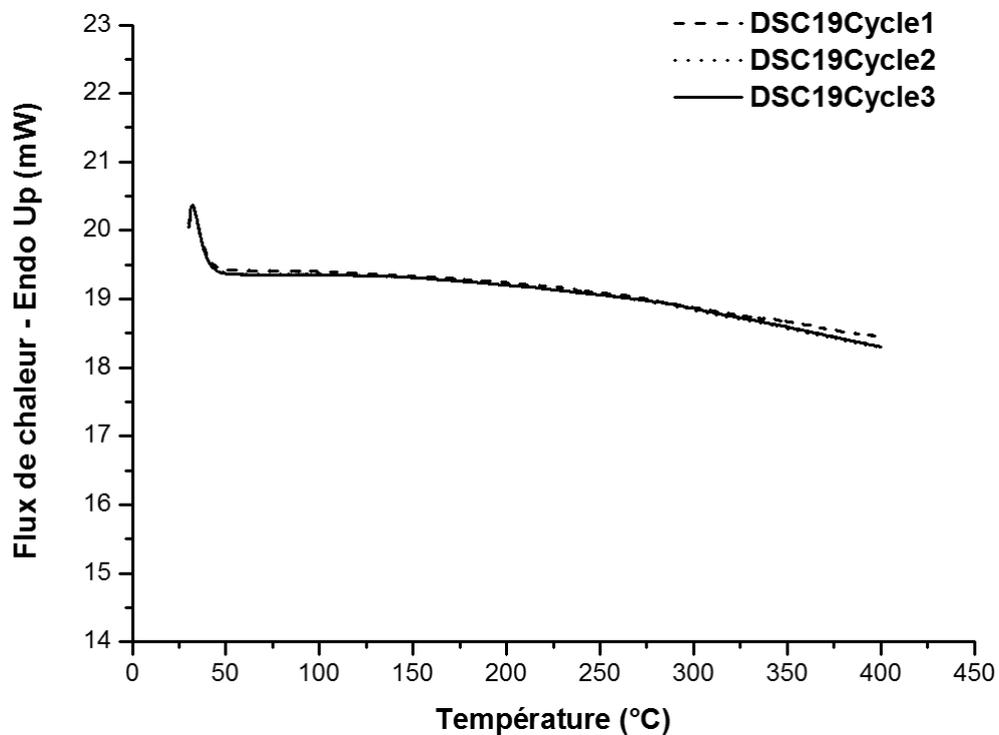


Figure III.2.16 – Répétabilité des mesures d'un même creuset sur cycles ininterrompus.

Les résultats présentés montrent que nous avons une bonne reproductibilité des mesures. Toutefois, on note quelques variations qui devront être prises en compte dans

l'interprétation des mesures. Les phénomènes thermiques observés ne pourront ainsi faire l'objet d'interprétation que s'ils ont une amplitude supérieure aux irrégularités observées.

Classiquement en calorimétrie, on soustrait d'une mesure une ligne de base pour faire « ressortir » l'influence recherchée, ici celle du système eau/résine. Ainsi, la courbe obtenue pour l'essai DSC2(cycle1) dans la configuration 1 sera utilisée comme ligne de base, permettant de soustraire l'effet des creusets. La soustraction des deux réponses doit représenter la réponse de l'eau dans la configuration 2 et celle de l'eau et de la résine dans la configuration 3. Sur toutes les légendes des graphes, seront notés de gauche à droite : la référence de l'essai, le numéro du cycle et la référence de l'essai servant de ligne de base.

### III.2.4.3.2 Configuration 2 : la coupelle échantillon contient de l'eau

Nous allons également ici, tester la reproductibilité de nos mesures. Pour ce faire, nous allons comme pour la configuration précédente évaluer la régularité de nos mesures ainsi que leur répétabilité. Nous allons enfin comparer nos données avec celles obtenues par traitement des données du NIST.

Comme dans le cas de la configuration 1, les mesures sont assez régulières. Les courbes obtenues ont des allures similaires. Les différences de flux de chaleur restent de l'ordre du  $mW$ .

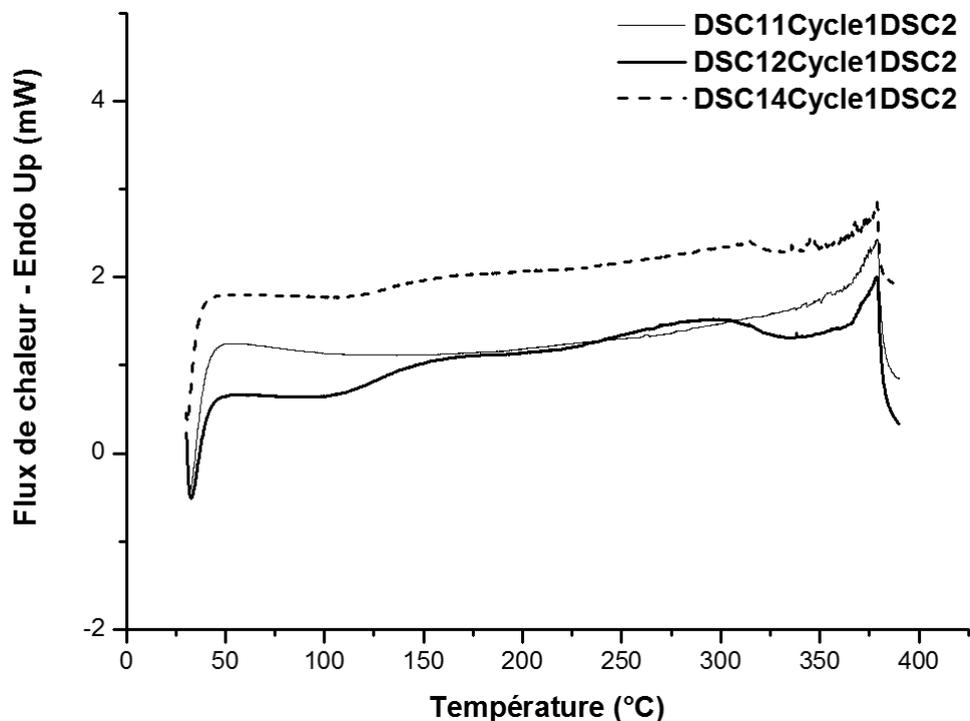


Figure III.2.17 – Régularité des mesures.

Si on s'intéresse aux essais DSC15(cycle1), DSC16(cycle1), DSC17(cycle1)

(figure III.2.18), on fait également le même constat que pour la configuration 1. Le fait de changer de creuset ou de simplement les déplacer entraîne de légères variations de l'intensité du flux.

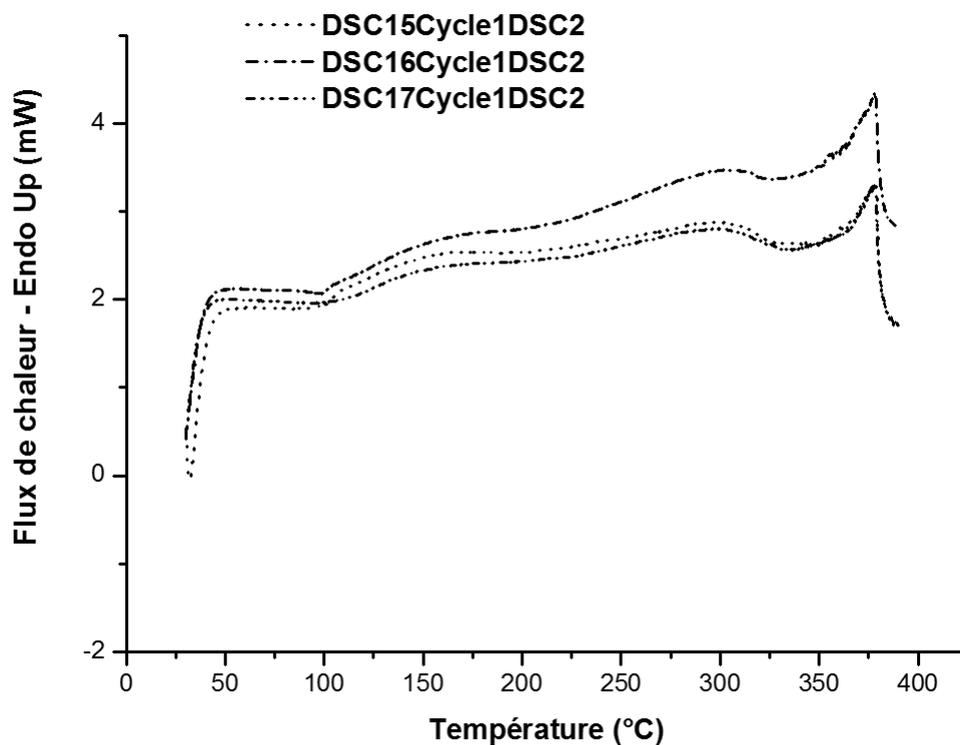


Figure III.2.18 – Répétabilité des mesures en cycles interrompus.

La Figure III.2.19 montre les résultats de l'essai DSC14. Contrairement à ce qui avait été observé dans la configuration 1, les courbes obtenues pour les 2 cycles ne se superposent pas. Toutefois, les écarts observés restent faibles.

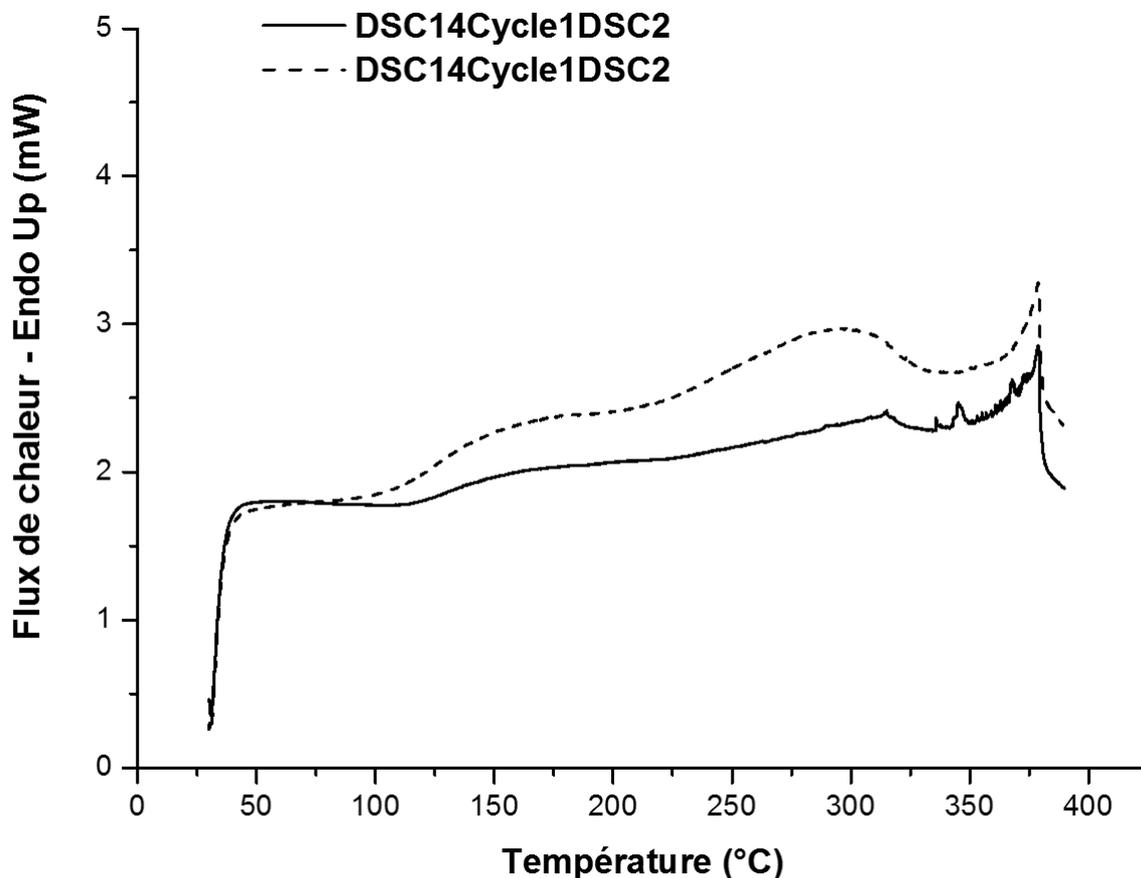


Figure III.2.19 – Répétabilité des mesures en cycles ininterrompus.

La Figure III.2.20 représente sur le même graphe, la courbe d'évolution du flux de chaleur expérimental et la courbe d'évolution du flux de chaleur du NIST, pour un taux de remplissage initial  $\tau = 0,5$ . La comparaison de ces deux courbes montre qu'elles sont très similaires. On retrouve dans les 2 cas les différentes phases décrites précédemment (cf Partie I). Cependant, quelques différences sont observées. On note un écart d'environ  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  entre les températures du début de la « chute brutale » et un écart d'environ  $0,05\text{ W.g}^{-1}$  dans la variation du flux de chaleur au cours de la « chute brutale ». Nous remarquons également que la phase 1 du flux de chaleur expérimental présente un écart d'environ  $0,04\text{ W.g}^{-1}$  avec la phase 1 du flux de chaleur théorique. Ces différences peuvent être expliquées par un écart entre la température de consigne et la température dans l'eau, dû en partie à une constante de temps élevée (environ  $10\text{ min}$ ) du creuset. Cette constante de temps élevée est due à l'utilisation de creusets beaucoup plus massifs que les creusets standards, leur conférant une inertie thermique relativement élevée. La résistance thermique de contact entre la résistance chauffante et le creuset entraîne naturellement un écart entre la température de consigne et celle du milieu réactionnel. Celui-ci contribue également aux différences observées. La modélisation du comportement thermique du creuset massif montre qu'il existe un écart de température entre la température à l'intérieur du creuset et la température imposée. Cet écart est d'environ  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour des vitesses de chauffe basses ( $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et augmente jusqu'à

2,5 °C. Il est également susceptible d'expliquer l'écart dans les flux de chaleur.

Nous remarquons ici la très bonne description, par la théorie, de nos mesures. Toutefois, il subsiste un écart significatif entre l'apparition du phénomène thermodynamique, puisqu'il s'agit de la réponse de l'eau uniquement. Rappelons que l'étude numérique menée a démontré que la résistance thermique de contact entre le creuset et le four entraîne un écart de température significatif entre la consigne appliquée et la température réelle dans le creuset. Ainsi même dans le cas d'un bon contact, ce qui semble être notre cas étant donné les états de surface du four et des creusets, l'écart atteint environ 15 °C. Donc la mesure qui est ici tracée en fonction de la température de consigne surévalue la température d'environ 15 °C.

Le phénomène thermodynamique que nous obtenons est donc expliqué par la recondensation de la vapeur d'eau. En effet sous l'effet de la température une part de l'eau se vaporise. Dans le même temps l'eau liquide se dilate ce qui tend à faire monter la pression dans le creuset à tel point qu'elle devient suffisante pour permettre la liquéfaction d'une partie de la vapeur. Ce phénomène est alors marqué par une libération d'énergie.

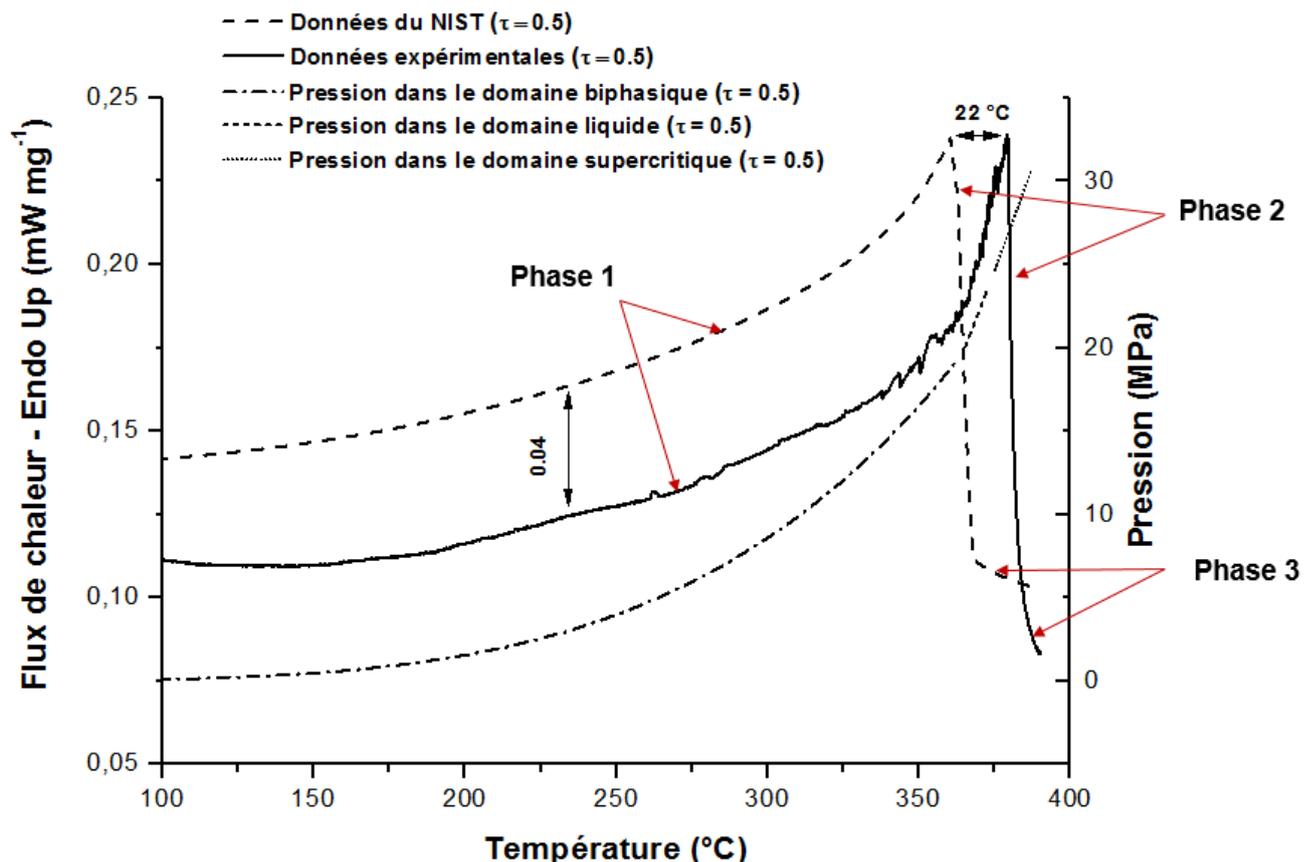


Figure III.2.20 – Comparaison du flux expérimental et du flux du NIST en fonction de la température de consigne, pour  $\tau = 0,5$ ,  $\beta = 2 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $m_{\text{eau}} = 10,2 \text{ mg}$ .

La Figure III.2.21 montre l'évolution du flux de chaleur expérimental pour les taux de remplissage 0,5, 0,55, et 0,6. Les phases 2 et 3 ont un comportement similaire à celui

observé dans le cas du NIST. L'augmentation du taux de remplissage entraîne une baisse de la température et de l'amplitude de la phase 2 (« chute brutale »). Cependant, pour  $\tau = 0,55$  et  $\tau = 0,6$ , la phase 1 a un comportement inattendu. En effet, pour ces taux de remplissage, la phase 1 est une phase de décroissance du flux de chaleur, contrairement à ce qui est décrit par les valeurs mises à dispositions par le NIST.

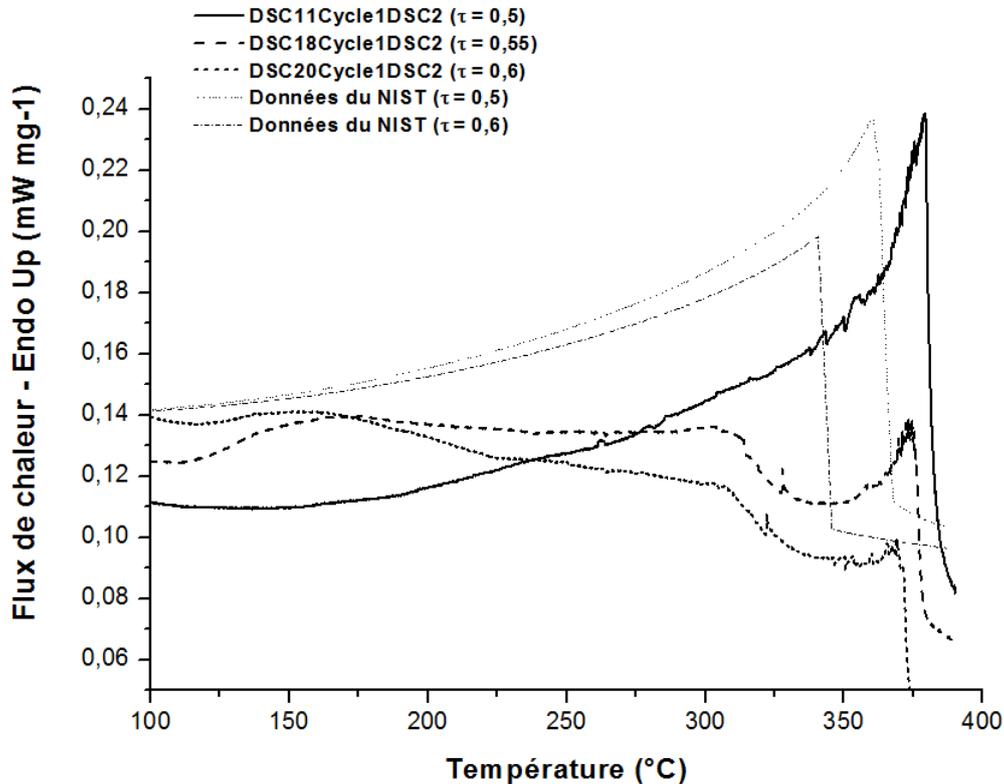


Figure III.2.21 – Effet du taux de remplissage sur l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température de consigne.

### III.2.4.3.3 Configuration 3 : le creuset échantillon contient à la fois de l'eau et de la résine

La Figure III.2.22 représente l'évolution du flux de chaleur du mélange eau + résine (Configuration 3) en fonction de la température, pour  $\tau = 0,5$ . En comparant la courbe obtenue pour la Configuration 2 à celles obtenues dans le cas de la Configuration 3, comme on pouvait s'y attendre, les valeurs de flux de chaleur sont globalement plus élevées dans la Configuration 3 que dans le cas de la Configuration 2. Cela est dû au fait que, pour une quantité d'eau identique, la capacité calorifique du mélange dans la Configuration 3 est plus élevée que dans la Configuration 2. On observe également que l'amplitude de la forte baisse dans la Configuration 3 est plus faible que dans la Configuration 2. Ce comportement n'est a priori pas dû à un phénomène chimique. En effet, la résine occupe une partie du volume interne du creuset. Par conséquent, pour une quantité d'eau identique, le taux de remplissage dans la Configuration 3 est supérieur au taux de remplissage dans la Configuration 2. Le

nouveau taux de remplissage  $\tau'$  dans la Configuration 3 peut alors s'exprimer à partir de l'équation III.2.3. La présence de résine réduit le volume pour les molécules d'eau dilatées et évaporées. Ce qui conduit, comme indiqué précédemment, à une baisse de la température et de l'amplitude de la « chute brutale » due à la recondensation.

$$\tau' = \frac{V_{eau}}{V_{reacteur} - V_{resine}} \quad (\text{III.2.3})$$

Comme dans le cas de la Configuration 2, l'évolution du flux de chaleur présente trois phases : phase 1 (augmentation ou baisse), phase 2 (« chute brutale »), et phase 3 (baisse). Il est raisonnable de penser que les phénomènes physiques se produisant dans la Configuration 2 se produisent également dans la Configuration 3. Par analogie, nous pouvons dire que la « la chute brutale » observée lors de la phase 2 dans la configuration 3 correspond également à la transformation physique de l'eau lors de la transition « diphasique-liquide » (condensation de la fraction « vapeur »). Comme nous l'avons montré dans la Partie II, la dégradation de la résine peut être observée à des niveaux de température et de pression inférieures à celles de la transition « diphasique-liquide ». L'hypothèse selon laquelle un phénomène chimique contribuerait également à la « chute brutale » du flux de chaleur ne peut être exclue à ce stade. Aucune autre variation significative du flux de chaleur n'est observée. Nous pouvons en conclure que lors de l'évolution de la phase liquide vers le domaine supercritique, aucun phénomène thermique significatif n'est observé. Cette observation ne permet toutefois pas de conclure sur l'impact des conditions supercritiques sur la décomposition de la résine. Nous pouvons tout simplement dire que l'effet est indétectable en terme énergétique dans le cas de notre résine. L'augmentation de la masse de résine entraîne une forte baisse de l'amplitude de phase 1. Ce comportement a également été observé dans la Configuration 2 lors de l'augmentation du taux de remplissage, donc de la masse d'eau. Dans le cas de la masse élevée de résine ( $m_{resine} = 6,2mg$ ), la phase 1 montre un comportement inattendu. En effet, pour cette masse de résine, la phase 1 est une phase de baisse. Ce comportement n'a pas été observé dans la Configuration 2 pour  $\tau = 0,5$ . Ces différences peuvent être expliquées par le fait que, comme pour l'augmentation du taux de remplissage (augmentation de la masse d'eau), l'augmentation de la masse de résine modifie le taux de remplissage. Le système eau + résine se comporte comme un nouveau système, avec des propriétés thermodynamiques spécifiques. Ces différences peuvent aussi admettre une explication chimique. En effet, nous avons montré que la décomposition peut être réalisée à  $335^{\circ}C$  [116]. Nous avons également indiqué que les processus chimiques au sein de la résine débutent à une température inférieure ( $T < 200^{\circ}C$ ), conduisant au noircissement de la résine. Le comportement inattendu peut alors être expliqué par des réactions légèrement exothermiques, responsables du noircissement et de la décomposition. En outre, la diminution de la température de début de la phase 2 est moins importante que dans la configuration 2.

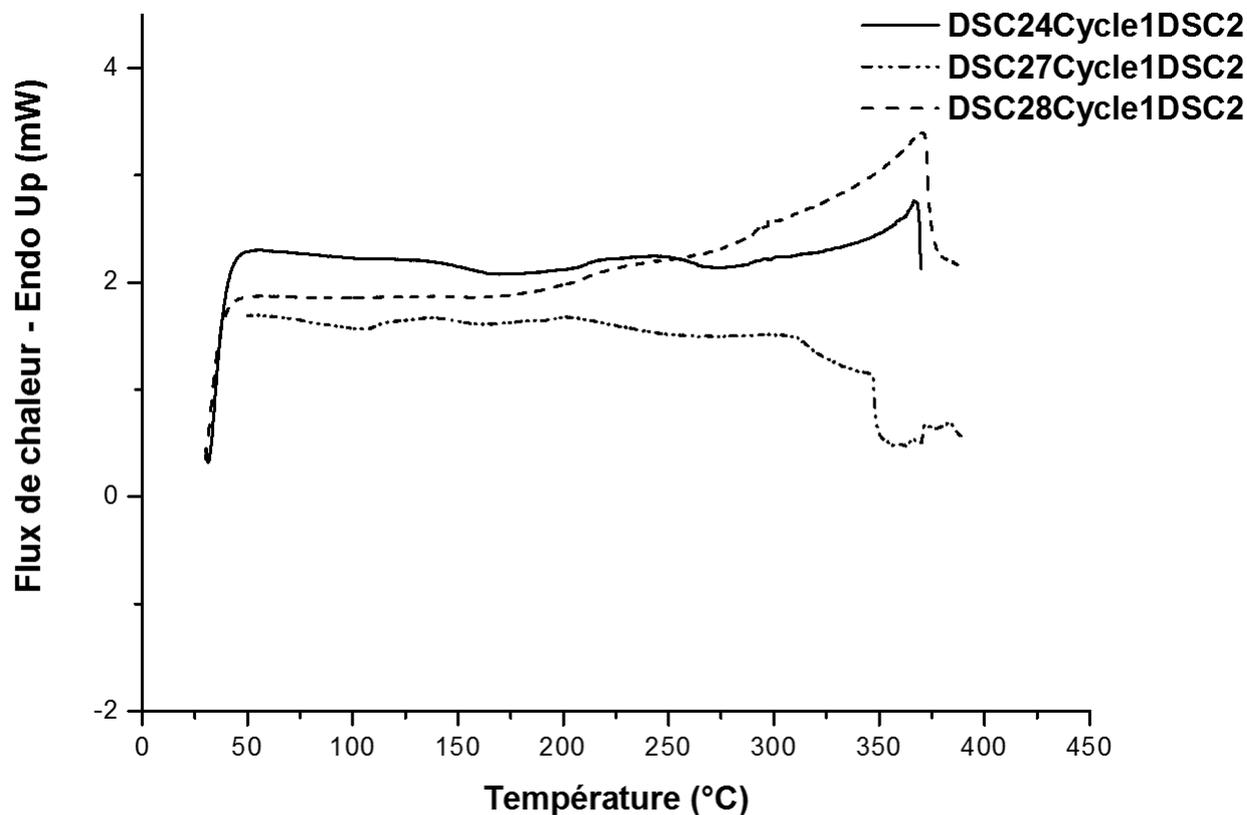


Figure III.2.22 – Effet de la masse de résine dans la configuration 3.

Un essai de répétabilité à cycle ininterrompu a été réalisé (Figure III.2.23). Les résultats montrent que pendant le cycle 2, la phase 2 apparaît une vingtaine de degrés plus tôt que pendant le cycle 1. Ceci s'explique par le fait que durant le cycle 1, la résine s'est dégradée. Il est donc logique que le nouveau système eau + produits de dégradation de la résine (mélange liquide-liquide) se comporte différemment que le système initial eau + résine (mélange liquide-solide).

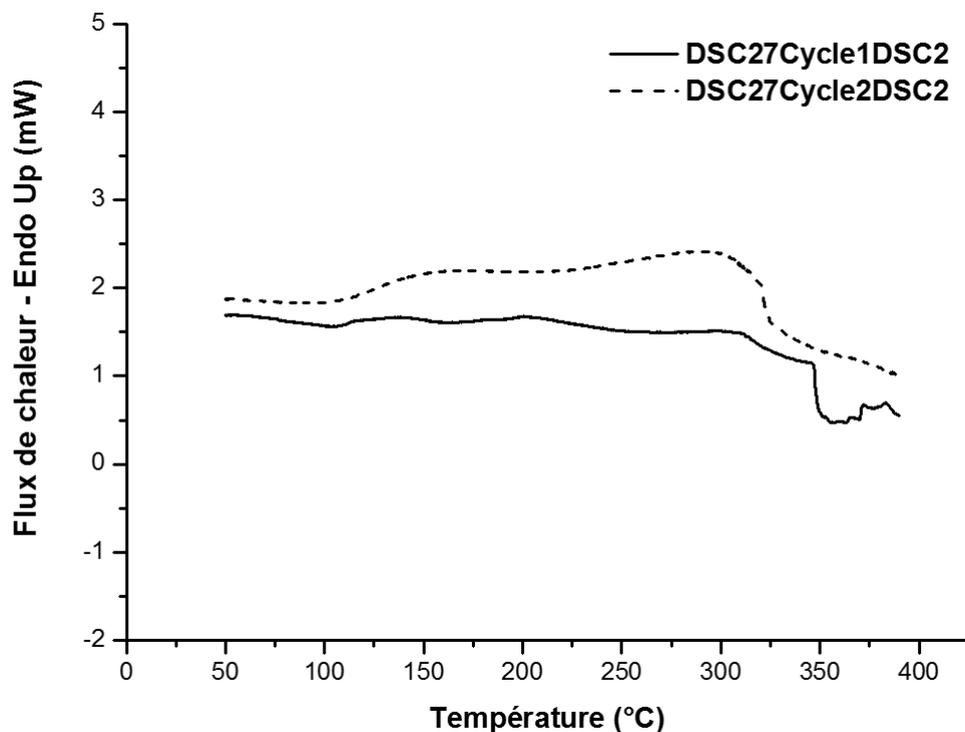


Figure III.2.23 – Répétabilité des mesures en cycles ininterrompus.

#### III.2.4.3.4 Configuration 4 : Le creuset référence contient de l'eau et le creuset échantillon contient à la fois de l'eau et de la résine

Nous avons cherché à remonter à la réponse de la résine disposée dans le creuset de mesure. Pour cela, nous avons donc réalisé de nouveaux essais, avec le creuset de référence rempli d'eau, et le creuset échantillon rempli d'eau et de résine.

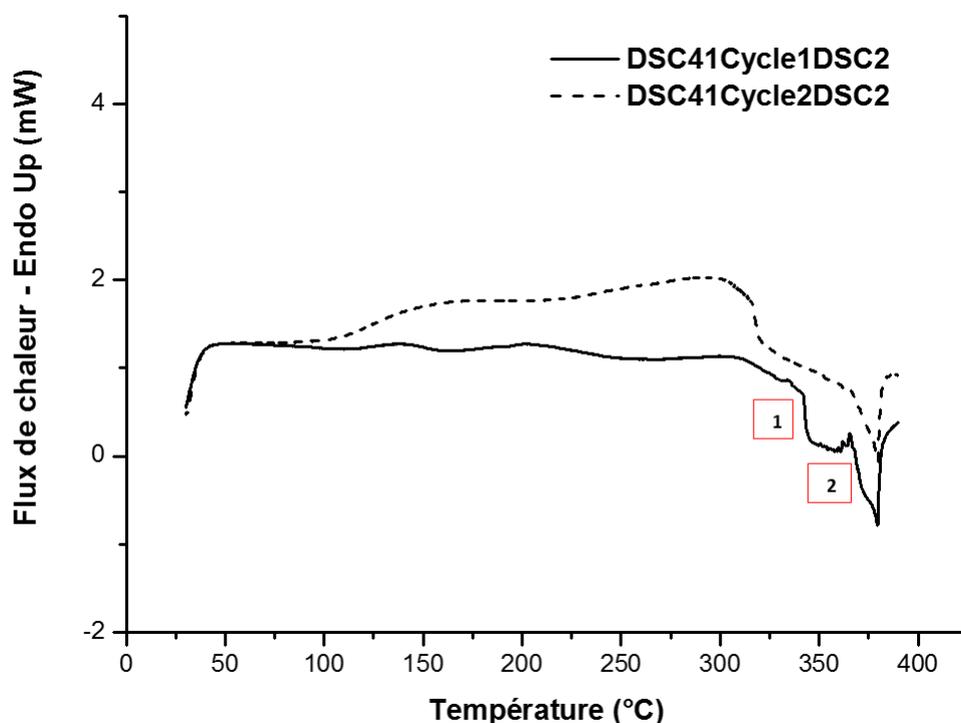


Figure III.2.24 – Répétabilité des mesures en cycles ininterrompus.

Lorsque l'on se focalise sur les hautes températures (cf Figure III.2.24), deux phénomènes distincts apparaissent. Tout d'abord une première « chute brutale » du flux (1), suivi d'une seconde chute « chute brutale » (2) à plus haute température, puis d'une « remontée ». Ces phénomènes sont très probablement dus à l'action distincte des deux creusets.

Afin de bien discriminer l'influence de la masse de résine sur le signal, nous nous sommes focalisés sur les expériences 40, 41 et 42 pour lesquelles les masses de résine sont respectivement de 2,2, 6,7 et 7,7 mg. Les résultats sont présentés sur la Figure III.2.25.

On remarque que la masse de résine n'a aucune influence sur la température d'apparition de la « chute brutale » et de la « remontée ». Les deux « chutes brutales » du flux observées ici correspondent au changement de phase (condensation), de l'eau dans creuset de référence, puis du mélange réactionnel (eau et produits de dégradation) dans le creuset échantillon. Ces phénomènes se produisent avec un décalage, car la présence de résine dans le creuset échantillon modifie à la fois le taux de remplissage et la nature du milieu réactionnel. Cette configuration n'est donc pas adaptée pour notre étude.

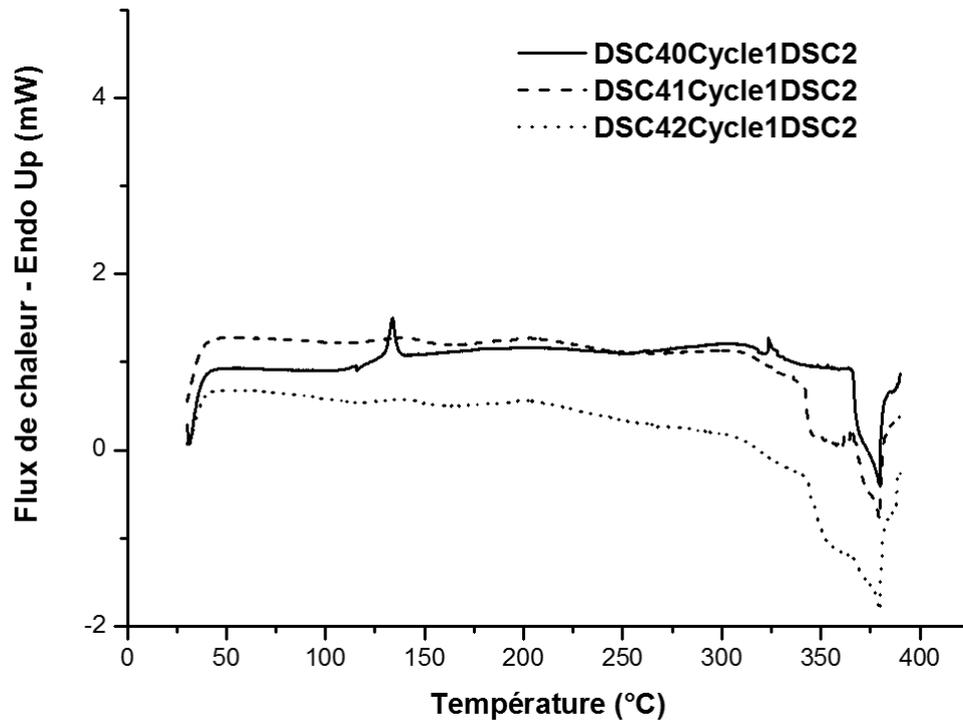


Figure III.2.25 – Effet de la masse de résine dans la configuration 4.

### III.2.5 Conclusion sur l'étude énergétique

Cette étude thermique a été menée pour répondre à une interrogation issue des travaux de El Ghazzaoui [19], qui observait une libération d'énergie lors d'essais réalisés en DSC. Nous avons donc cherché à mieux appréhender ce phénomène tout d'abord en nous équipant de creusets plus performants. Ceux-ci étant plus massifs, nous avons mené une étude numérique afin d'adapter les cycles que nous devons appliquer en DSC. Les résultats obtenus confirment bien la présence d'une transformation fortement exothermique qui devra être prise en considération, spécialement dans le cas des réacteurs de solvolysse massifs. Nous avons au cours de cette étude tranché sur l'origine de cette exothermie qui bien que liée à la présence de résine est en fait une liquéfaction d'une partie de l'eau dans le réacteur.

L'étude du transfert de chaleur au sein d'un échantillon de résine de plus grande taille, nous permettra d'observer les gradients de température, nous offrant ainsi une nouvelle possibilité de vérifier ou d'infirmer notre hypothèse de réaction exothermique. Cette étude nous permettra également d'obtenir des réponses sur le rôle de l'eau au cours du procédé.



# III.3

## Étude du transfert de chaleur

### III.3.1 Introduction

Lors de l'étude de l'influence de la granulométrie, nous avons montré que la dégradation du « coeur » de la résine est plus rapide que celle des « frontières ». La température étant l'un des facteurs les plus importants pour la dégradation de la résine, il est logique de penser que cette différence observée peut s'expliquer par des variations de température au sein de la résine.

Dans ce chapitre, nous avons pour objectif d'étudier les différences de température au sein de la résine, au cours de sa dégradation. Pour ce faire, des micros thermocouples ont été positionnés à différents endroits dans la résine. Ces sondes nous permettent d'observer l'évolution des températures au sein de la résine. Cette méthode étant intrusive, la taille des thermocouples a été choisie afin de minimiser leur influence sur le système.

### III.3.2 Matériels et méthodes

#### III.3.2.1 Le réacteur 30 ml

##### III.3.2.1.1 Les éléments du réacteur

Pour cette étude, nous avons utilisé un réacteur d'une capacité de 30 ml (cf figure III.3.1). Ce réacteur a été réalisé, comme dans le cas des réacteurs de 20 ml décrit dans la partie II, par l'assemblage de raccords fournis par Swagelok®. Il est constitué d'un connecteur SS-16-VCR-6-DM (corps du réacteur, cf. figure III.3.1), de diamètre intérieur 1 pouce et de deux bouchons SS-16-VCR-CP (cf. figure III.3.1). Des joints inox revêtus argent SS-16-VCR-2 (cf. figure III.3.2) sont positionnés à chaque extrémité du réacteur afin d'assurer l'étanchéité du système. Les deux joints doivent être changés à chaque essai pour garantir l'étanchéité. La tenue en pression de l'assemblage est de 29,6 MPa à une température de 25°C. Les caractéristiques du connecteur, des bouchons et des joints sont respectivement présentées dans les tableaux III.3.1, III.3.2 et III.3.3.

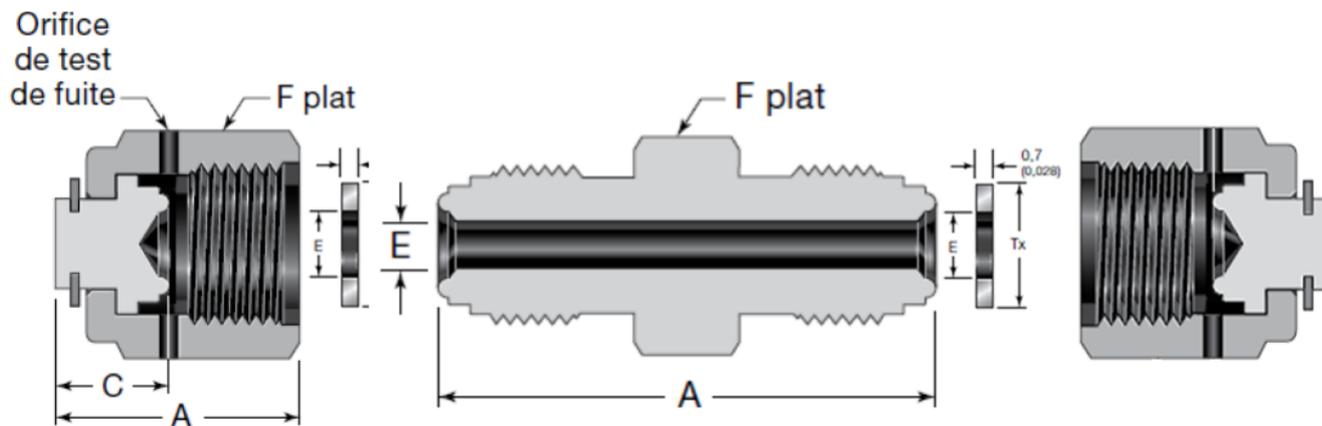


Figure III.3.1 – Raccords Swagelok®.

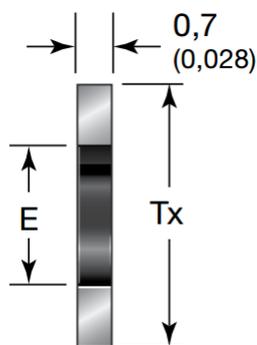


Figure III.3.2 – Joint Inox revêtu argent.

Tableau III.3.1 – Dimensions du corps connecteur.

Diamètre ext du tube (cm)	Numéro de référence du corps	Dimensions (cm)			Pression de service à 25°C (MPa)
		A	E	F	
2,54	SS-16-VCR-6-DM	6,58	2,21	4,76	20,6

Tableau III.3.2 – Dimensions des bouchons.

Diamètre int (cm)	Numéro de référence du corps	Dimensions (cm)		
		A	C	F,po
2,54	SS-16-VCR-CP	1,6	3,91	1 3/4"

Tableau III.3.3 – Dimensions des joints.

Diamètre ext (cm)	Numéro de référence du corps	Dimensions (cm)	
		A	Tx
2,54	-16-VCR-2	2,26	3,56

### III.3.2.1.2 Instrumentation du réacteur

Le corps du réacteur a été instrumenté avec à l'aide de deux thermocouples (voir figure III.3.3). Les thermocouples utilisés sont de type K à isolant minéral flexibles. Leur pointe est isolée par une gaine en acier inoxydable. Il nous ont été fournis par TC Direct©.

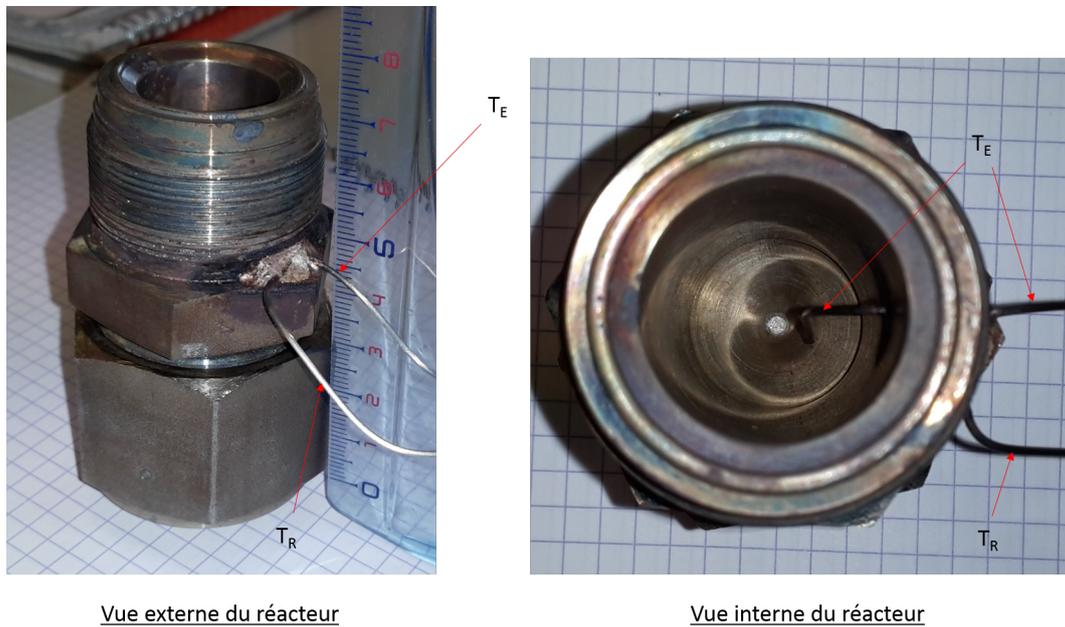


Figure III.3.3 – Instrumentation du corps du réacteur.

Un des thermocouples a été brasé sur la peau externe du connecteur. Celui-ci permet de relever la température du réacteur et sera appelé  $T_R$ . Le second thermocouple traverse la paroi du connecteur et plonge jusqu'à la partie basse du réacteur. Celui-ci permet de relever la température de l'eau dans le réacteur et sera appelé  $T_E$ .

### III.3.2.2 L'instrumentation de la résine

Pour l'instrumentation de la résine, trois micros thermocouples ont été utilisés. Ils sont tous de type K, avec rétreint, isolés par une gaine en acier inoxydable, d'un diamètre à l'extrémité de l'ordre de  $0,25\text{ mm}$  (cf figure III.3.4). Ils sont rigides, ce qui permet de limiter leur déplacement au sein de la résine au cours de la mise en oeuvre de la pièce. Ils nous ont été fournis par THERMOCOAX©

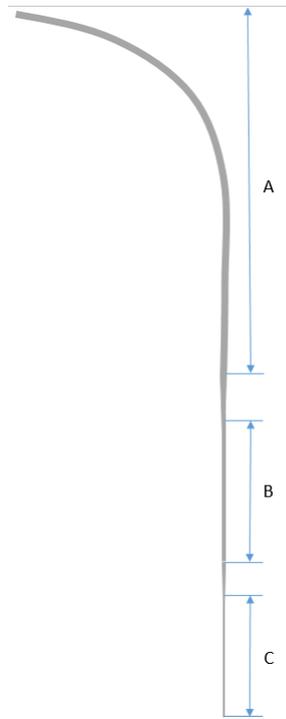


Figure III.3.4 – Représentation schématique d'un thermocouple intégré à la résine.

Pour la fabrication de l'éprouvette de résine instrumentée, la résine a préalablement été coulée dans un moule en silicone. Les thermocouples ont ensuite été positionnés comme on peut le voir sur la figure III.3.5. Il existe une infinité de combinaisons de positions possibles pour les thermocouples. Notre choix a principalement été guidé par 5 critères :

- les thermocouples doivent être dans le même plan de symétrie
- les thermocouples doivent être positionnés dans un plan de symétrie permettant à la pièce dont les dimensions ont été prédéfinies de rentrer dans le réacteur
- la dimension de la pièce dans le plan de symétrie choisi doit être assez grande pour permettre le positionnement des thermocouples et assurer un écart suffisant entre ceux-ci
- la position des thermocouples ne doit varier que dans une seule direction afin de faciliter l'interprétation des résultats
- les thermocouples doivent être positionnés afin de représenter au mieux les différences de températures dans toutes les parties de la résine.

Le premier thermocouple a ainsi été positionné près des « frontières » de la résine, celui-ci sera appelé  $T_{RS1}$ . Le second thermocouple a été positionné au centre de la résine, il sera appelé  $T_{RS3}$ . Le troisième thermocouple a été placé à une position intermédiaire entre les deux autres. Ce thermocouple sera appelé  $T_{RS2}$ . Comme on peut le voir sur la figure III.3.5 les trois thermocouples passent à travers le bouchon haut du réacteur pour être branchés sur le système d'acquisition.

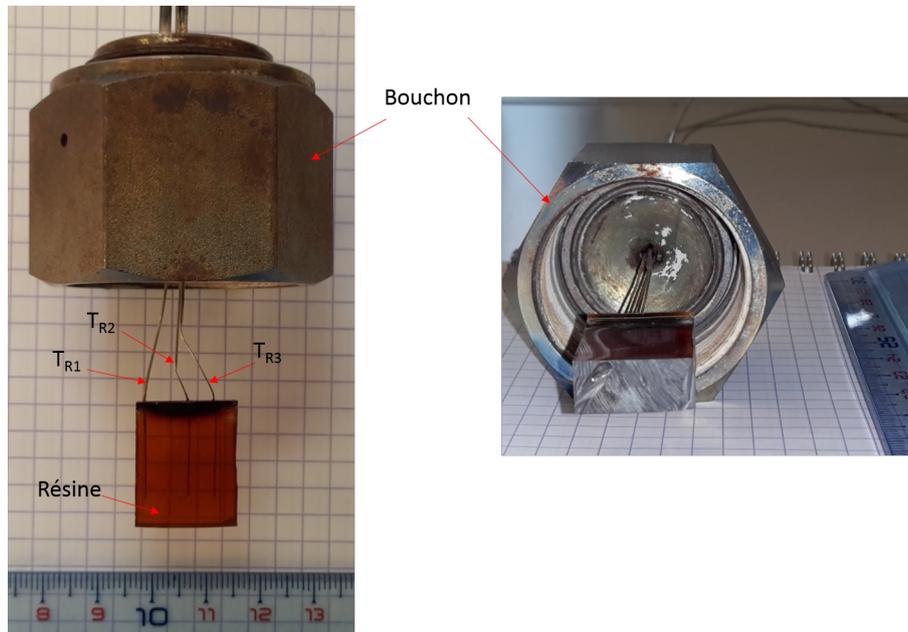


Figure III.3.5 – Instrumentation de la résine.

La pièce de résine obtenue après polymérisation a été découpée dans des côtes adaptées aux dimensions du réacteur ( $21,5 \text{ mm} \times 18 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ ). Les caractéristiques des thermocouples utilisés sont résumées dans le tableau III.3.4

Tableau III.3.4 – Caractéristiques des thermocouples  $T_{RS1}$ ,  $T_{RS2}$  et  $T_{RS3}$ .

Thermocouple	A		B		C	
	Diamètre (mm)	longueur (cm)	Diamètre (mm)	longueur (cm)	Diamètre (mm)	longueur (cm)
$T_{RS1}$	1	50	0,5	4	0,25	2
$T_{RS2}$	1	50	0,5	4	0,25	1
$T_{RS3}$	1	50	0,5	4	0,25	3

### III.3.2.3 Le montage expérimental

La figure III.3.6 présente le schéma de principe du montage expérimental, utilisé dans cette étude. Il est constitué de la résine et de ses trois thermocouples ( $T_{RS1}$ ,  $T_{RS2}$ ,  $T_{RS3}$ ). Cet ensemble est introduit dans le réacteur rempli d'eau et instrumenté avec les thermocouples  $T_R$  et  $T_E$ . Tout l'ensemble plonge dans le bain de sel. Le montage bain de sel a été décrit dans la Partie II. La température du bain de sel est relevée à l'aide d'un thermocouple du même type que les thermocouples  $T_R$  et  $T_E$ .

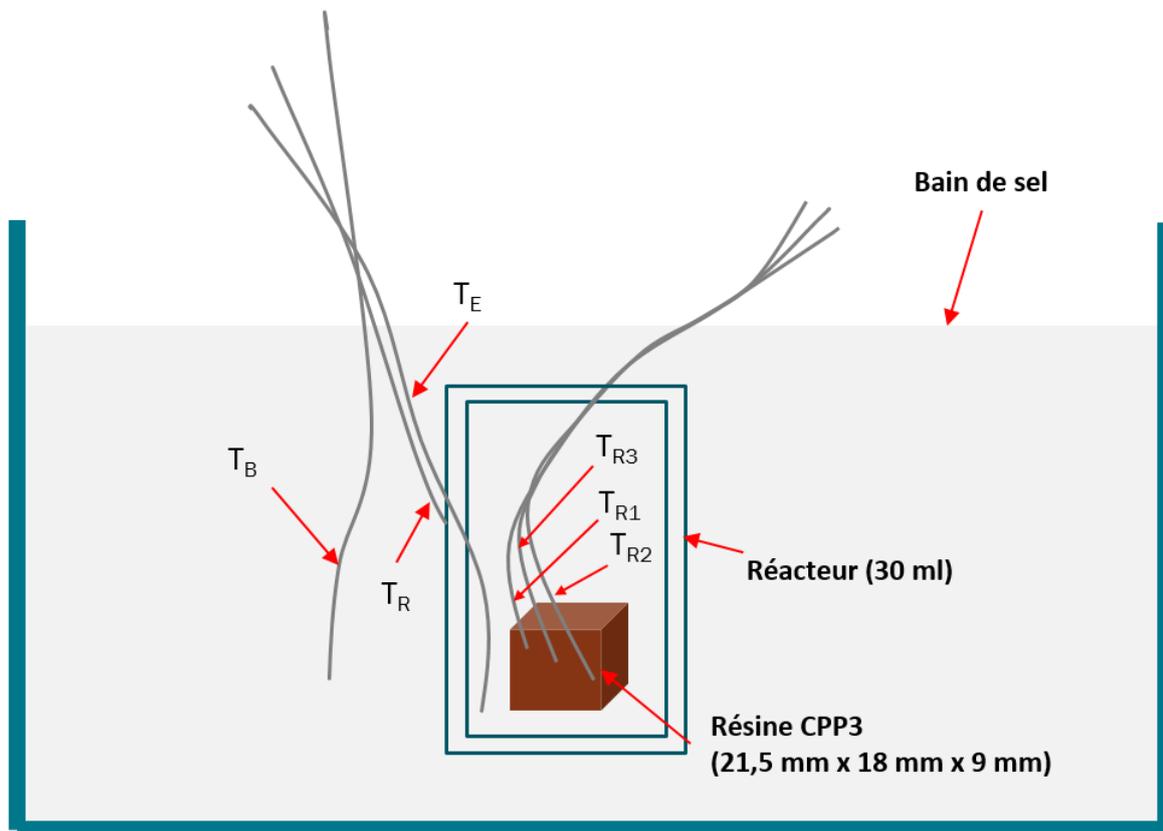


Figure III.3.6 – Dispositif expérimental pour l'étude de la diffusion de la chaleur dans la résine.

Les dimensions des éléments du système et le positionnement exact des thermocouples  $T_{RS1}$ ,  $T_{RS2}$ ,  $T_{RS3}$ ,  $T_R$  et  $T_E$  sont donnés dans la figure III.3.7. À noter qu'il avait été prévu, que les thermocouples soient tous sur la même position suivant l'axe  $z$ , mais un décalage est survenu pendant la mise en oeuvre. Ce décalage n'affecte que la position suivant l'axe  $z$ .

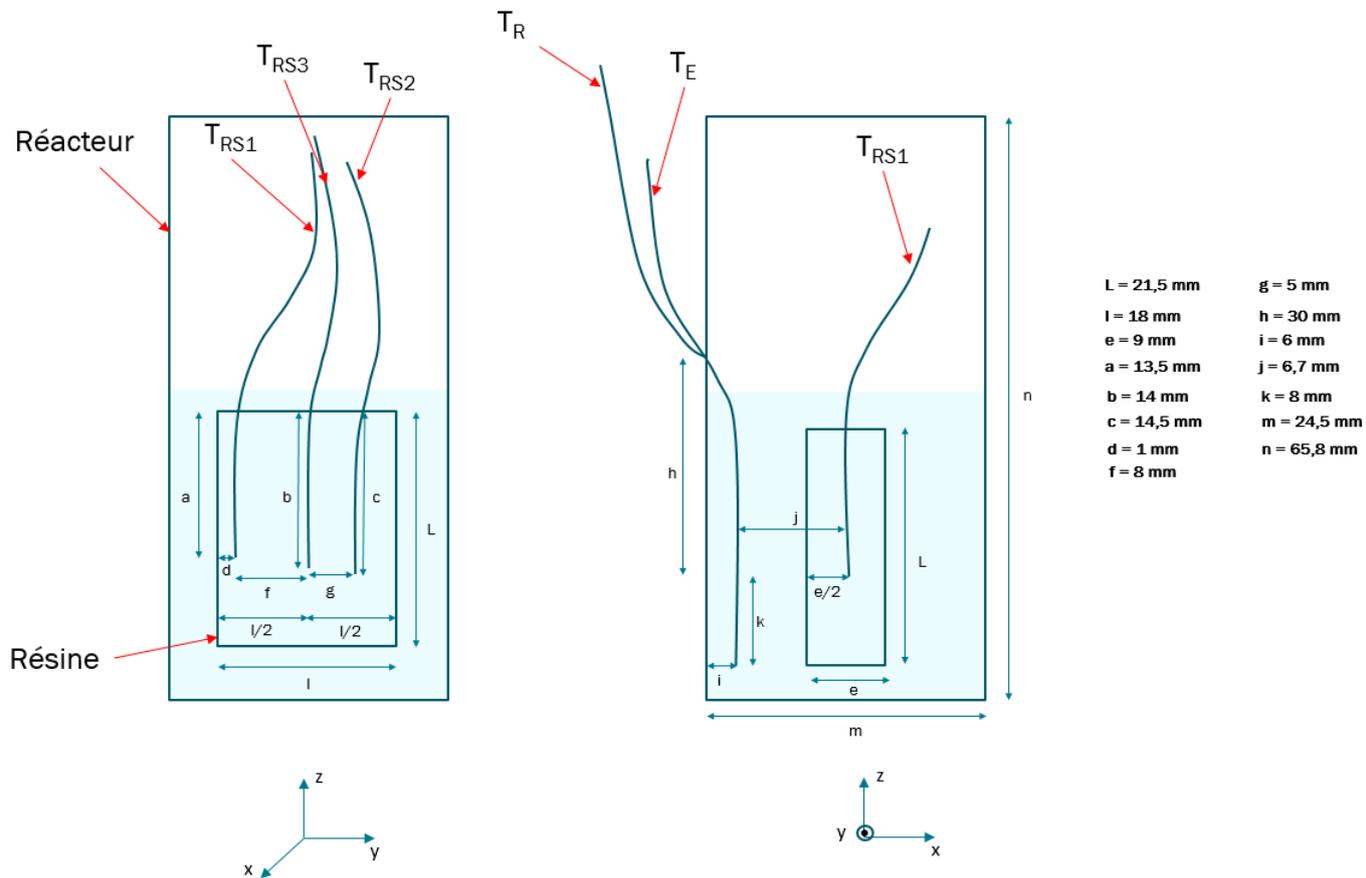


Figure III.3.7 – Positionnement des thermocouples dans le dispositif d'étude de la diffusion de la chaleur dans la résine.

L'enregistrement des températures est réalisé par un boîtier Picolog® branché à un ordinateur portable. L'acquisition se fait à une fréquence d'un point toutes les dix secondes.

L'étude a été réalisée en chauffant le bain de sel suivant le cycle présenté sur la figure III.3.8. Le bain de sel solide à température ambiante est préalablement chauffé jusqu'à  $250^\circ\text{C}$ , température à laquelle le bain est liquide. Le réacteur contenant l'eau et la résine est ensuite plongé dans le bain de sel à  $250^\circ\text{C}$ . Cette température est maintenue pendant plusieurs minutes, le temps que toutes les températures se stabilisent. Le palier de température à  $250^\circ\text{C}$  va servir de référence, car à cette température et pour le temps de palier considéré, la résine ne subit pas de dégradation. Le bain de sel contenant le réacteur est ensuite chauffé jusqu'à  $330^\circ\text{C}$ . Cette température est maintenue pendant plusieurs dizaines de minutes jusqu'à dégradation complète de la résine.

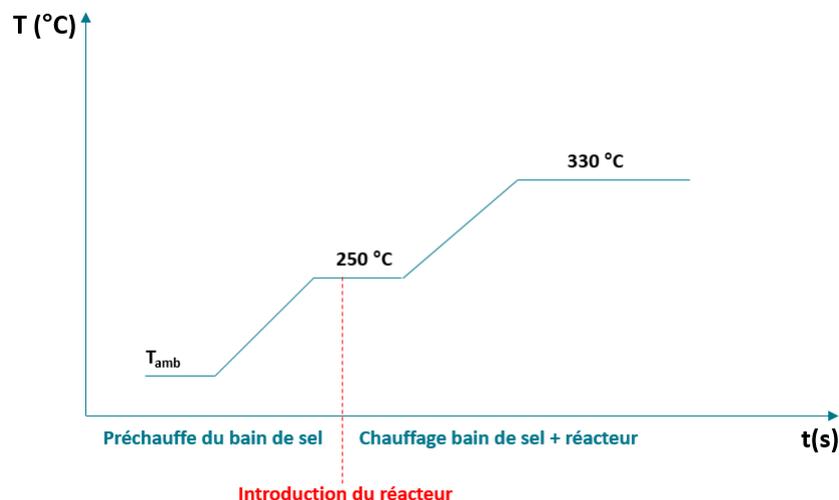


Figure III.3.8 – Cycle de température du bain de sel.

Cette expérience a été faite 2 fois pour s'assurer de sa reproductibilité.

### III.3.3 Résultats et discussion

La figure III.3.9 montre le graphe d'évolution des températures en fonction du temps. Le graphe peut être divisé en 6 phases distinctes :

- la phase 1 va de 0 à environ 190 secondes. C'est la phase au cours de laquelle le bain de sel est maintenu à  $250^{\circ}\text{C}$  avant introduction du réacteur.
- la phase 2 va de 190 à environ 1000 secondes. Elle correspond à la phase au cours de laquelle le réacteur est plongé dans le bain de sel à  $250^{\circ}\text{C}$ . Le réacteur s'échauffe et les températures des différents thermocouples atteignent la température de consigne à  $250^{\circ}\text{C}$ .
- la phase 3 va de 1000 à 2500 secondes. La température est maintenue à  $250^{\circ}\text{C}$ , afin de s'assurer de la stabilité des températures des différents thermocouples.
- la phase 4 va de 2500 à 3300 secondes. Au cours de cette phase, le bain de sel est chauffé jusqu'à une température de consigne de  $330^{\circ}\text{C}$ . Le réacteur s'échauffe et les températures lues par les thermocouples augmentent jusqu'à atteindre la température de consigne.
- les phases 5 et 6 vont respectivement de 3300 à 6200 secondes et de 6200 à 7200 secondes. Au cours de ces deux phases, la température du bain de sel est maintenue à  $330^{\circ}\text{C}$ .

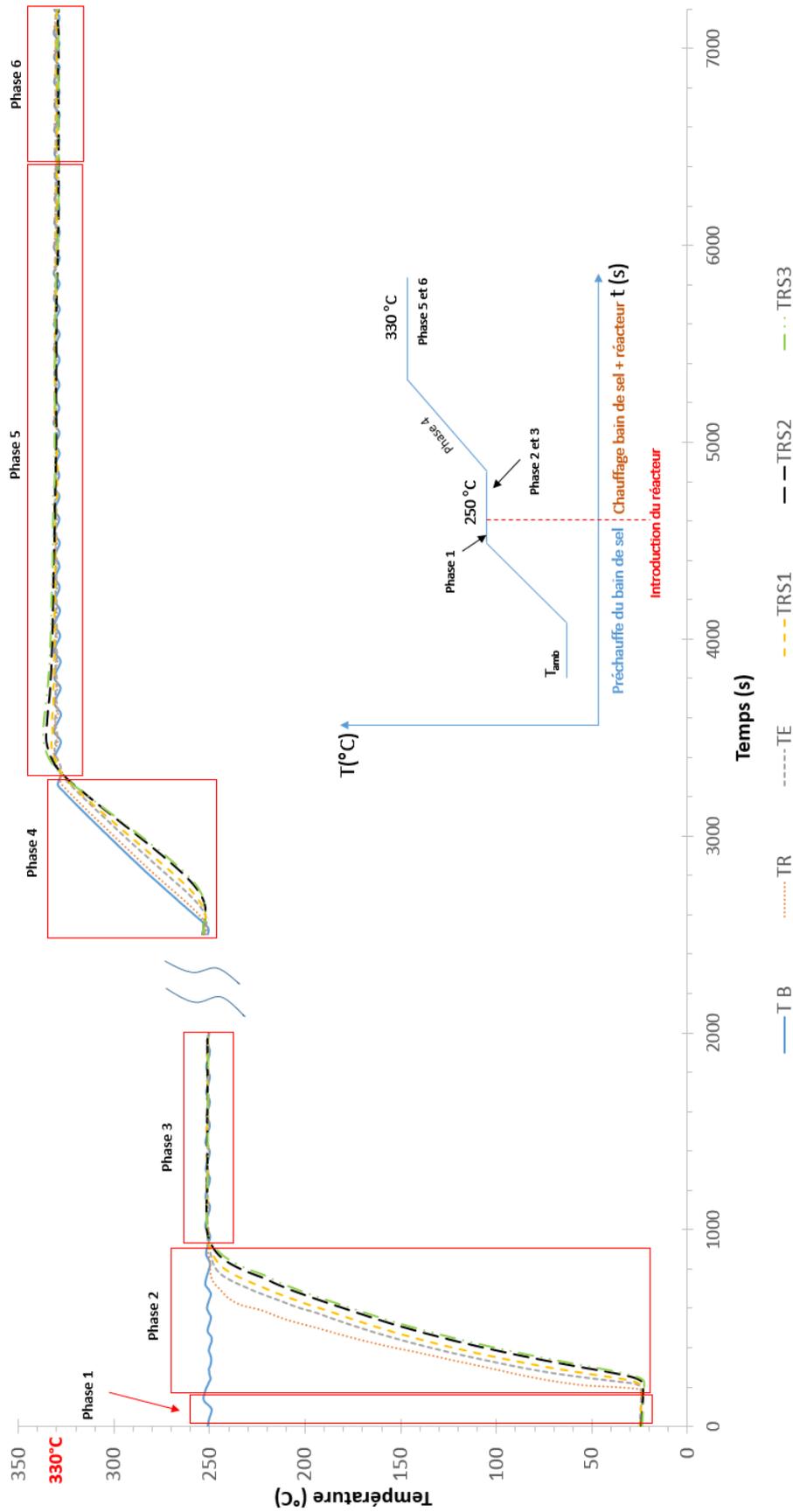


Figure III.3.9 – Évolution des températures des différents thermocouples.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire de façon plus précise l'évolution des températures au cours de ces différentes phases.

### III.3.3.1 Évolution des températures dans la résine avant dégradation de 0 à 250°C (phase 1, 2 et 3)

La figure III.3.10 présente un zoom sur les phases 1 et 2. Au cours de la phase 1, la température du bain de sel est à 250°C. On remarque une oscillation de la courbe d'évolution de la température du bain de sel. Cette ondulation est due au système de régulation de la température. En effet, un système de régulation PID est utilisé pour le chauffage, il génère des oscillations de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

La régulation mesure en permanence la température du bain de sel par le biais d'une sonde de température puis transmet ces informations au régulateur. Celui-ci compare cette mesure à la consigne puis suivant son algorithme le régulateur va transmettre ses indications au système de chauffe. Concrètement, le régulateur donnera l'ordre de déclencher le chauffage si la température indiquée par la sonde est en dessous d'une certaine valeur basse inférieure à la température de consigne.

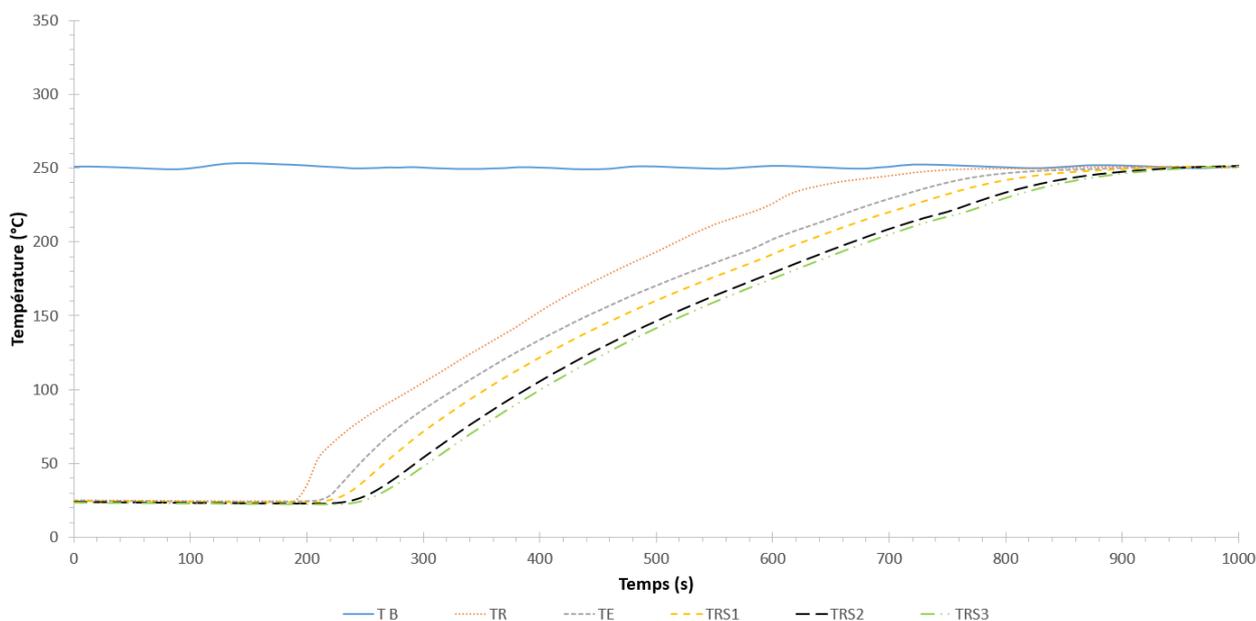


Figure III.3.10 – Évolution des températures des différents thermocouples dans les phases 1 et 2.

Les autres thermocouples du système sont à la température ambiante. On remarque que les courbes de température de ces thermocouples sont superposées.

Au cours de la phase 2, le réacteur est plongé dans le bain de sel. La température du bain de sel s'abaisse de 1 à 2°C, en raison de l'inertie thermique du réacteur. Le régulateur n'ayant pas encore eu le temps d'adapter ses ordres au nouveau système, la température s'abaisse. Au bout de quelques minutes (1 à 2 min), la température du

bain de sel remonte à la température de consigne. Par ailleurs, on observe toujours un comportement « ondulatoire » de la courbe de température du bain de sel.

La chaleur du bain de sel est progressivement transmise de façon uniforme au réacteur puis à l'eau et enfin à la résine. Les temps de diffusion de la chaleur vont dépendre des propriétés des différents matériaux (thermiques, dimensions). Les températures des thermocouples augmentent donc progressivement jusqu'à atteindre une asymptote qui correspond à la température de consigne. Sur la figure III.3.10, on peut voir de gauche à droite :

- la courbe de température du réacteur. Le réacteur étant le plus proche du bain de sel, il est logique que celui-ci s'échauffe plus vite que les autres.
- la courbe de température de l'eau. L'eau étant en contact direct avec le réacteur, elle s'échauffe plus vite que la résine
- la courbe de température du Thermocouple  $T_{RS1}$
- la courbe de température du Thermocouple  $T_{RS2}$
- la courbe de température du Thermocouple  $T_{RS3}$

On observe un écart de température de plusieurs dizaines de degrés entre les thermocouples, et ce même pour des thermocouples voisins. Si on s'intéresse plus particulièrement aux thermocouples à l'intérieur de la résine, on observe que les courbes obtenues des thermocouples situés au « coeur » de la résine ( $T_{RS2}$  et  $T_{RS3}$ ) sont proches, l'écart de température relevée est de l'ordre de  $5^{\circ}C$ . On fait également une autre observation importante. La courbe de température du thermocouple situé près des « frontières » de la résine ( $T_{RS1}$ ) est assez éloignée de celle de ceux situés au « coeur » de la résine. L'écart de température observé est de 13 à  $15^{\circ}C$  par rapport  $T_{RS2}$ . Ces observations montrent que les « frontières » de la résine s'échauffent plus vite que le « coeur » de la résine. Ce qui confirme l'établissement d'un gradient de température au sein de la résine, dès les premiers instants du chauffage.

Pour comprendre l'origine de ces gradients de température, il faut s'intéresser au mode de diffusion de la chaleur dans la résine. La chaleur est transmise à la résine de façon uniforme dans toutes les directions (x, y, z). Cette diffusion de la chaleur dans la résine va se faire de manière progressive des « frontières » vers l'intérieur de la résine. Les différents thermocouples étant positionnés à différents endroits de la résine, la quantité de chaleur perçue par chacun des thermocouples sera décalée dans le temps. Le thermocouple  $T_{RS1}$  étant plus près de la source de chaleur, il perçoit une quantité de chaleur plus tôt. Sa température augmente donc plus vite que celle des autres thermocouples. Le thermocouple  $T_{RS2}$  étant plus près de la source de chaleur, il affiche logiquement une température supérieure à celle de  $T_{RS3}$ .

Les courbes sont parallèles, ce qui signifie que les propriétés physico-chimiques des matériaux sont constantes et qu'il ne se produit aucun phénomène thermique au sein des matériaux.

En observant de plus près la figure III.3.10, on remarque une ondulation des courbes. Cette ondulation est visible dans le cas des thermocouples  $T_R$  et  $T_E$ , et a pour origine les oscillations de la température du bain de sel. Cette oscillation s'atténue au fur et à mesure que l'on s'éloigne du bain de sel. Ce phénomène d'oscillation est plus prononcé dans les phases 3, 5 et 6, phases que nous présenterons dans la suite de ce chapitre.

La figure III.3.11 présente l'évolution des températures durant la phase 3. Lorsqu'on observe les courbes individuellement, on voit que les températures se stabilisent toutes autour d'une température de  $251^\circ C$ . On a donc un faible dépassement de la température de consigne. Toutes les courbes présentent des oscillations périodiques. Les grandeurs caractéristiques liées à la périodicité des oscillations sont reportées dans le tableau III.3.5. Comme on peut le voir, la période des oscillations est quasiment la même pour toutes les courbes, ce qui est logique puisque la source est la même. Cependant, lorsqu'on compare les courbes entre elles, on observe plusieurs différences :

- l'amplitude des oscillations varie sensiblement. À mesure que l'on s'éloigne du bain de sel, l'amplitude des oscillations s'amortit. Elle passe de  $\Delta T = 0,89^\circ C$  pour le bain de sel à  $\Delta T = 0,045^\circ C$  pour les thermocouples  $T_{RS2}$  et  $T_{RS3}$  qui se trouvent dans la résine. Comme précédemment, les « frontières » de la résine se comportent différemment du « coeur » en affichant une amplitude  $\Delta T = 0,115^\circ C$ , supérieure à celles du « coeur » de la résine. Cette atténuation est due au fait que lorsque la quantité de chaleur fournie par une source traverse un milieu, le milieu en question absorbe une partie de cette énergie. L'atténuation dépend du nombre de milieux traversés, des propriétés thermiques de chaque milieu (diffusivité thermique, capacité calorifique...) et des dimensions des milieux traversés.
- il existe un déphasage entre les courbes, dizaines de secondes. Plus l'on s'éloigne du bain de sel, plus le déphasage des autres courbes par rapport à celle du bain de sel est important. Il va de 17 secondes pour le thermocouple situé sur le réacteur  $T_R$  à plus de 100 secondes pour les thermocouples situés dans la résine. Comme précédemment, les « frontières » de la résine se comportent différemment du « coeur » en affichant un déphasage de 67 secondes, bien inférieur à celui des thermocouples situés au « coeur » de la résine. Ce déphasage s'explique par le fait que la chaleur fournie par la source met un certain temps à atteindre un milieu donné. Plus ce milieu sera éloigné de la source, plus la chaleur mettra du temps à l'atteindre et plus le déphasage sera important.

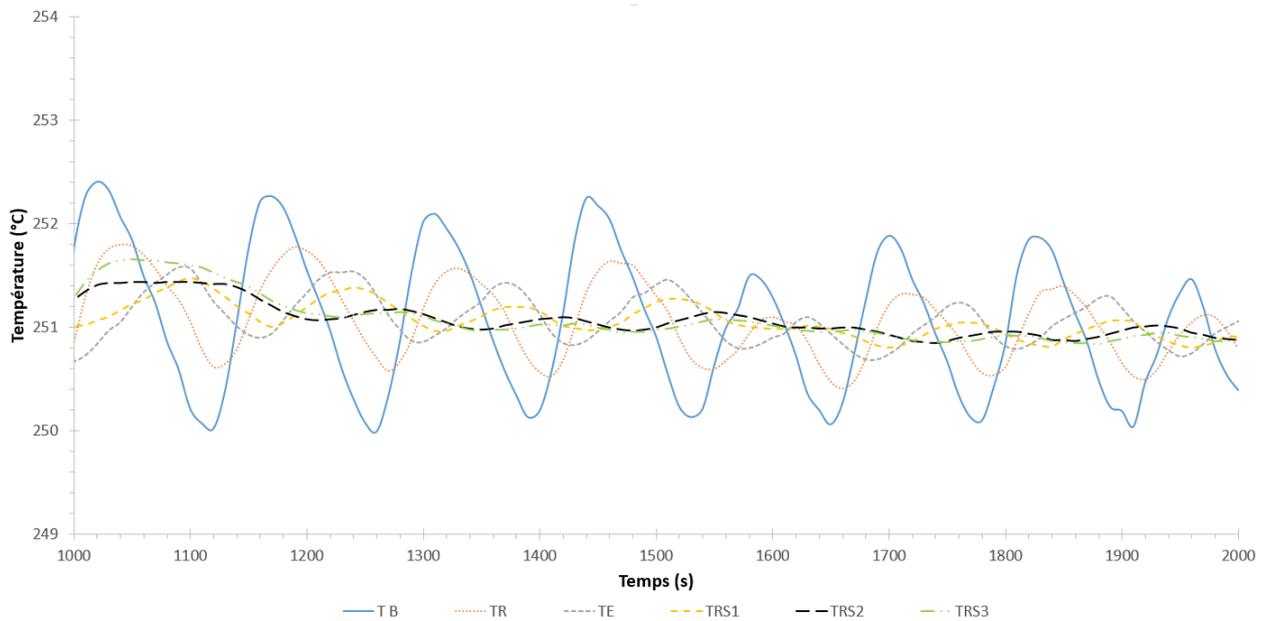


Figure III.3.11 – Évolution des températures des différents thermocouples dans la phase 3.

Tableau III.3.5 – Caractéristiques de courbes d'évolution des températures à 250°C.

	$T_B$	$T_R$	$T_E$	$T_{RS1}$	$T_{RS2}$	$T_{RS3}$
Période (s)	128	129	126	130	130	128
Retard par rapport au bain de sel(s)		17	59	67	100	105
Retard par rapport au milieu précédent (s)		17	42	8	41	46
Déphasage par rapport au bain de sel (rad)		$\frac{\pi}{8}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{7\pi}{9}$	$\frac{5\pi}{6}$
Déphasage par rapport au milieu précédent (rad)		$\frac{\pi}{8}$	$\frac{\pi}{3}$	0	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{\pi}{3}$
Pulsation $\omega$ (rad/s)	0,0491	0,0487	0,0498	0,0483	0,0483	0,0491
$\Delta T(^{\circ}C)$	0,89	0,39	0,225	0,115	0,045	0,045

### III.3.3.2 Évolution des températures dans la résine au cours de la dégradation de 250 à 330°C (phases 4 et 5)

La figure III.3.12 montre l'évolution des températures des différents thermocouples au cours de la phase 4. Au cours de cette phase, le bain de sel est chauffé de 250 à 330°C. Lorsqu'on observe les courbes prises individuellement, on voit que la température augmente de façon linéaire. Aucune oscillation n'est observée sur ces courbes. Ce qui est normal, car le bain de sel étant dans une phase de chauffe permanente, sa température ne présente pas d'oscillations. Lorsqu'on compare l'évolution des différentes courbes entre elles, on fait les mêmes observations que dans la phase 2. Il existe un écart de température de plusieurs dizaines de degrés entre les thermocouples, et ce même pour des thermocouples voisins. La chaleur du bain de sel est progressivement transmise de façon uniforme au réacteur puis à l'eau et enfin à la résine. La position relative des courbes est la même que celle décrite dans la phase 2. Le comportement des thermocouples dans la phase 4 est donc très proche de celui des thermocouples dans la

phase 2. On note toutefois une différence très importante. Les courbes de température du bain de sel, du réacteur et de l'eau sont parallèles, signe que ces milieux n'ont pas subi de transformation physico-chimique et qu'aucun phénomène de nature thermique n'est à l'oeuvre dans ces milieux. Cette observation avait déjà été faite dans la phase 2. La différence apparaît lorsqu'on observe l'évolution des courbes de température des thermocouples situés dans la résine. Ces courbes ne sont ni parallèles entre elles ni parallèles aux autres courbes. Lorsqu'on observe de plus près ces courbes, on constate que le parallélisme des courbes est perdu à une température d'environ  $280^{\circ}\text{C}$ . Dès cet instant, les courbes de température des thermocouples de la résine se rapprochent des autres courbes, ce qui signifie que l'écart de température se réduit. Il est également important de noter que les courbes des thermocouples situés au « coeur » de la résine se rapprochent de celle du thermocouple situé près des « frontières », ce qui signifie que l'écart de température entre ces thermocouples se réduit également.

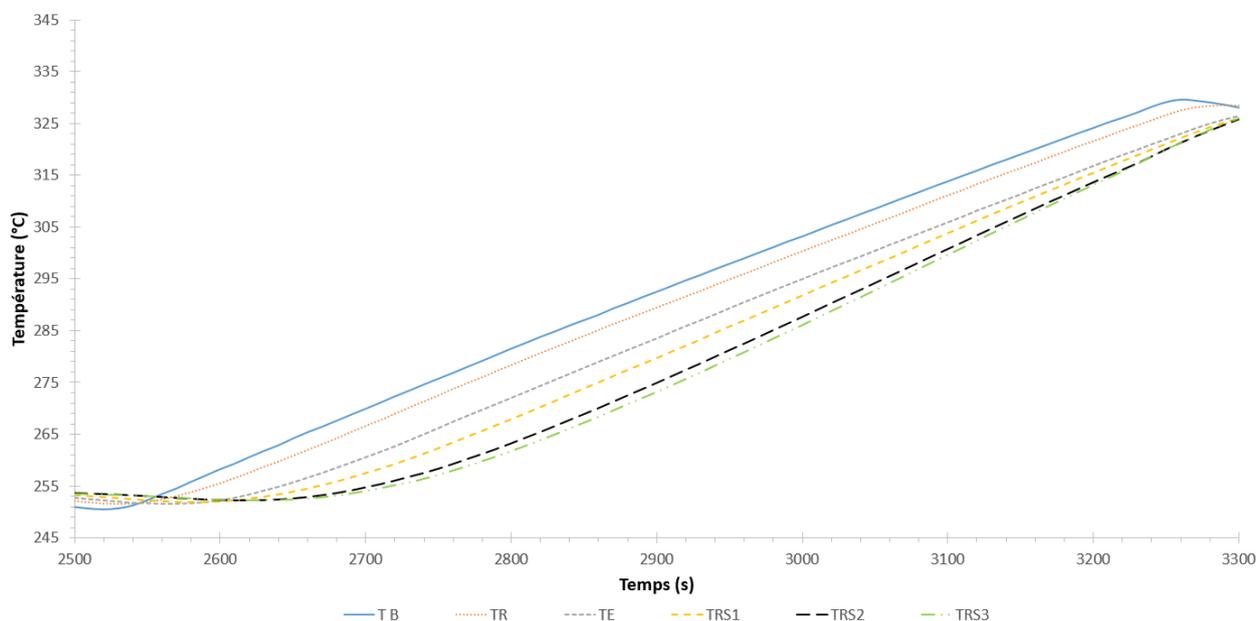


Figure III.3.12 – Évolution des températures des différents thermocouples dans la phase 4.

Plusieurs raisons peuvent expliquer la réduction de l'écart de température entre les thermocouples situés dans la résine et les autres thermocouples :

- une évolution des propriétés physico-chimiques de la résine au cours de la dégradation
- un phénomène thermique de nature exothermique qui fournit une quantité de chaleur supplémentaire à la résine

En ce qui concerne la réduction de l'écart entre les températures au « coeur » de la résine et celle près des « frontières » de la résine, elle ne peut s'expliquer que par l'existence d'un phénomène exothermique.

Du fait de ces phénomènes, les courbes  $T_E$ ,  $T_{RS1}$ ,  $T_{RS2}$  et  $T_{RS3}$  se croisent à une température inférieure à la température de consigne (environ  $327^{\circ}\text{C}$ ), ce qui n'avait pas

été observé lors de la phase 2.

Lors de l'étude de la cinétique de diffusion de l'eau (Annexe F), nous avons montré que la dégradation de la résine peut commencer à  $280^{\circ}\text{C}$ , ce qui correspond précisément à la température à laquelle on perd le « parallélisme ». L'exothermicité correspondrait donc à la dégradation de la résine.

L'analyse de la figure III.3.13 qui présente l'évolution des températures au cours de la phase 5 permet de confirmer l'hypothèse de l'exothermicité de la dégradation. Lorsqu'on s'intéresse aux courbes individuellement, on observe comme précédemment une oscillation des courbes.

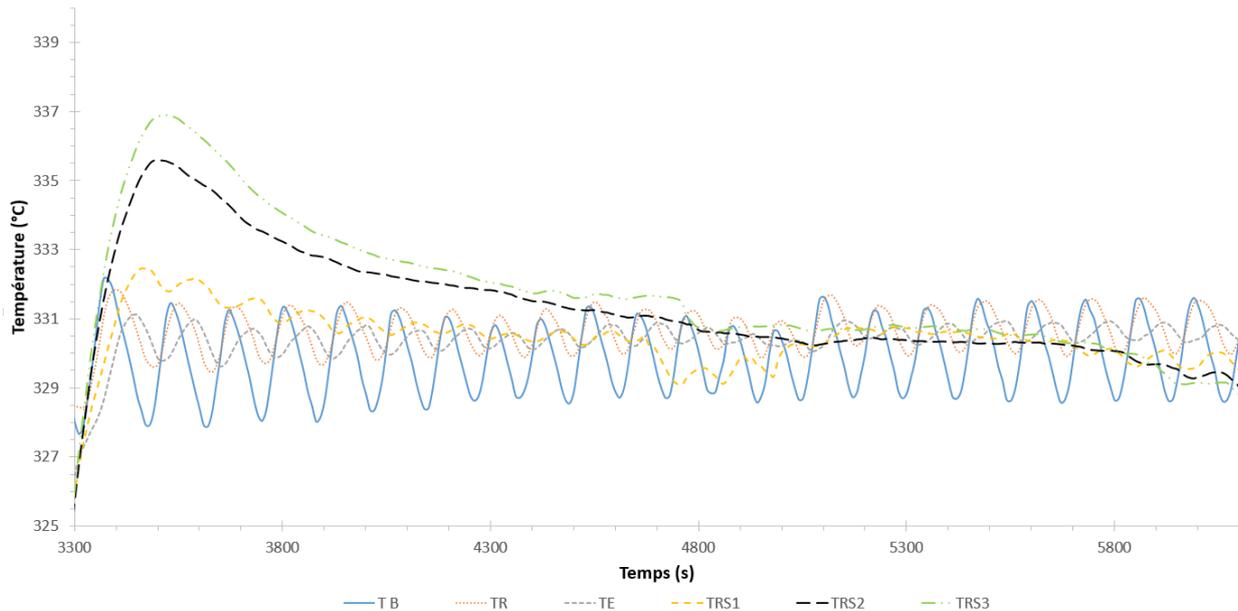


Figure III.3.13 – Évolution des températures des différents thermocouples dans la phase 5.

Lorsqu'on compare les courbes entre elles, on constate qu'après le croisement de température survenu vers  $327^{\circ}\text{C}$ , les températures dans la résine dépassent celles du bain de sel, du réacteur et de l'eau. Tandis que les températures du bain de sel, du réacteur et de l'eau s'équilibrent rapidement autour de la température de consigne, sans dépassement significatif, on constate ensuite un dépassement de la consigne des températures dans la résine. Ce dépassement de la température de consigne atteint un maximum qui est beaucoup plus important pour les thermocouples au « coeur » de la résine. En effet, alors que l'écart maximal de température entre les thermocouples  $T_{RS2}$  et  $T_{RS3}$  situés au « coeur » de la résine et la température de consigne est très significatif : respectivement de  $5^{\circ}\text{C}$  et  $6,5^{\circ}\text{C}$ . Cet écart n'est que de  $2^{\circ}\text{C}$  pour le thermocouple situé près des « frontières » de la résine. On fait également une observation très importante, la température du thermocouple situé au centre de la résine ( $T_{RS3}$ ) passe au-dessus de celles des thermocouples  $T_{RS2}$  et  $T_{RS1}$ , alors qu'elle avait toujours été jusque là inférieure. Une fois leur valeur maximale atteinte, ces températures diminuent progressivement avant de s'équilibrer avec la température de

consigne. On peut noter que la phase de descente dure près de 2800 secondes. Entre 4700 et 4800 secondes, on observe une « chute brutale » des températures dans la résine.

Par leur existence, ces dépassements de température confirment l'existence d'un phénomène exothermique. Le fait que cette exothermie soit très significative et observée sur une longue durée signifie d'une part que les réactions exothermiques se produisent tout au long de la dégradation de la résine et d'autre part que la dégradation de la résine est globalement exothermique. Le fait que l'exothermie soit plus prononcée en début de réaction peut signifier deux choses : les réactions qui se produisent dans les premiers instants de la dégradation sont les plus exothermiques et/ou sont les plus nombreuses. Lorsqu'on avance dans le temps, les températures au sein de la résine diminuent, ce qui signifie que l'intensité de l'exothermie diminue. Ceci s'explique par le fait qu'au cours de la dégradation, on forme à la fois des produits finaux et des produits dont les réactions ne sont pas exothermiques. Par conséquent, la quantité de matière pouvant subir des réactions exothermiques diminue. À la fin de la phase 5, les températures, toutes les températures sont au niveau de la température de consigne. C'est un événement très important, car il marque la fin des réactions exothermiques. Si on peut montrer que les réactions exothermiques se produisent tout au long du processus de décomposition de la résine alors nous pourrions également conclure que cet événement marque la fin de la réaction. L'étude des mécanismes réactionnels qui sera présentée dans la partie IV permettra d'en apprendre plus. Nous pouvons d'ores et déjà dire que la durée du phénomène exothermique est tout à fait comparable au temps de dégradation d'environ 3600s secondes, obtenues lors de l'étude de la cinétique de dégradation du composite CPP3 (cf. Partie IV, Tableau 1.1, Essai N°18).

Reste à comprendre pourquoi le dépassement observé près des « frontières » de la résine est beaucoup moins important et pourquoi la température du thermocouple au centre  $T_{RS3}$  passe au-dessus de celle du thermocouple intermédiaire  $T_{RS2}$ . L'explication la plus plausible à ce phénomène implique l'action de l'eau. En effet, nous pensons que du fait de sa capacité calorifique élevée, l'eau agit comme un « régulateur thermique ». Lors des phases de chauffe précédant la dégradation, l'échange de chaleur se fait dans un seul sens. La chaleur de l'eau est transmise à la résine. Le thermocouple  $T_{RS1}$  étant plus près de l'eau, il reçoit une quantité d'énergie, plus tôt que ceux situés au « coeur » de la résine, il en va de même pour le thermocouple situé au niveau intermédiaire par rapport à celui au centre. Lorsque la réaction de dégradation exothermique se produit, on est alors en présence de deux sources de chaleur, la chaleur fournie par l'eau et chaleur produite par les réactions exothermiques qui fournissent une quantité de chaleur supplémentaire à la résine. Lorsque la température de la résine va dépasser celle de l'eau, la température de l'eau va tendre à s'équilibrer avec celle de la résine. Pour ce faire l'eau a besoin d'absorber une certaine quantité de chaleur. La chaleur générée à coeur va donc diffuser par conduction vers l'eau. Les parties de la résine le plus proches de l'interface sont celles qui vont échanger le plus

avec l'eau. Ainsi, les « frontières » de la résine sont régulées en température par la présence d'eau, et donc maintenues proches de la température de celle-ci. La partie intermédiaire étant plus proche de l'interface que le centre, sa température est intermédiaire.

La « chute brutale » de température entre 4700 et 4800 secondes peut s'expliquer par une introduction d'eau dans résine suite à une rupture de sa paroi tel que décrit dans lors de l'étude de la granulométrie (Partie II). L'eau qui est à une température plus basse que l'intérieur de la résine se mélange avec les produits de dégradation, entraînant ainsi un abaissement de la température.

Ces différences de températures au sein de la résine que nous venons d'observer sont très importantes, car elles expliquent la différence de vitesse de dégradation observée lors de l'étude de la granulométrie, entre le « coeur » et les « frontières » de la résine. C'est également cet effet « régulateur thermique » de l'eau, qui explique l'effet inattendu et néfaste de la découpe des échantillons (la diminution de la taille des échantillons entraîne une diminution du taux de dégradation de la résine). En effet, en suivant le même raisonnement que dans le paragraphe précédent, il est aisé de comprendre, que la chaleur dégagée par la dégradation de la résine est transférée vers l'eau, plus rapidement dans le cas des échantillons fins que dans le cas des échantillons plus épais. La température sera donc plus élevée dans ces derniers. Nous avons également observé lors de l'étude de la granulométrie, que la présence de fibres atténue l'effet néfaste de la découpe. La présence de fibre va avoir deux effets. Le premier est lié à la quantité de matériaux. En effet, dans le composite CPP3, les fibres représentent environ 68% de la masse du composite. De plus, celles-ci sont inertes chimiquement, dans les plages de températures étudiées. À volume constant, la masse de résine est seulement égale à 32% de celle de la résine seule. Par conséquent, la quantité d'énergie liée à l'exothermie de la dégradation est bien plus faible. Le second effet est un effet thermique. En effet, lorsque la température de la résine dépasse celle des fibres, ces dernières tendent à absorber une partie de l'énergie dégagée par les réactions exothermiques pour s'échauffer. Ce comportement tout à fait naturel a également été mentionné dans le cas de l'eau entourant la résine. Il est cependant important de mentionner qu'il existe très probablement une limite au delà de la quelle cette observation ne sera plus vraie, car l'augmentation de la la taille des échantillons va impliquer des problèmes de diffusion de la chaleur et de diffusion de l'eau. En effet, comme nous l'avons vue, pour observer le phénomène exothermique qui explique cette observation, il est nécessaire d'atteindre un certain niveau de température (ici  $\approx 280^\circ$ ). Plus l'échantillon sera épais, plus la chaleur mettra du temps à atteindre son « coeur ». Les molécules d'eau mettront également plus de temps à l'atteindre. Comme nous le montrerons dans le Chapitre IV.2, l'eau joue un rôle important dans le processus de dégradation.

### III.3.3.3 Évolution des températures dans la résine en fin de dégradation (Phase 6)

La figure III.3.15 montre l'évolution des températures au cours de la phase 6, qui se poursuit jusqu'à la fin du processus de dégradation. Nous avons vu qu'à la fin de la phase 5, toutes les températures sont « redescendues » au niveau de la température de consignes : les températures des thermocouples  $T_{RS1}$ ,  $T_{RS2}$ , et  $T_{RS3}$  repassent en dessous des températures du bain de sel, du réacteur et de l'eau. Au début de la phase 6, la stabilisation de toutes les températures autour de la température de consigne confirme la fin des réactions exothermiques. Par ailleurs, nous savons qu'en fin de dégradation, les thermocouples qui étaient dans la résine se retrouvent dans l'eau (ce qui a été vérifié à la fin du processus). Le fait que les températures en fin de dégradation soient les mêmes que celles observées en fin de la phase 5 et en début de la phase 6 montre qu'à ces instants, les thermocouples sont déjà en contact avec l'eau. Par conséquent, la zone vers 6100 secondes, correspondant la fin de la phase 5 et le début de la phase 6, peut être identifiée comme la zone de fin de réaction. Ce temps de réaction est en accord avec celui obtenu lors de l'hydrolyse du composite CPP3 à 330°C. En effet, un taux de dégradation de 0,95 a été obtenu au bout de 90 min (5400 s).

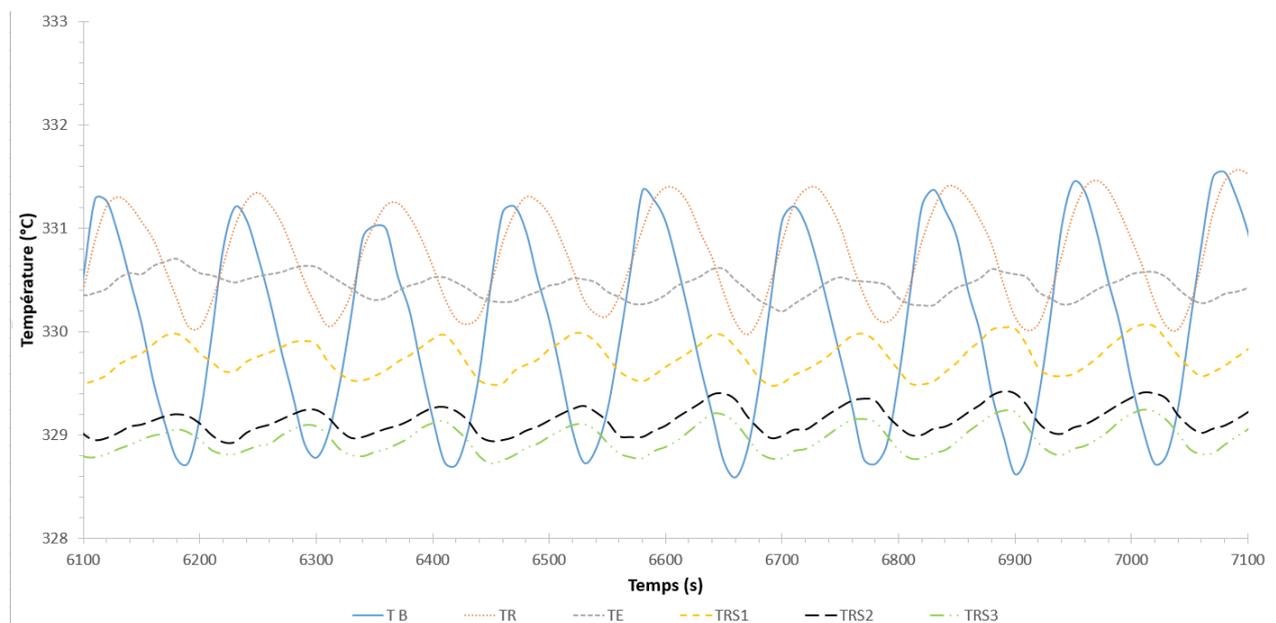


Figure III.3.14 – Évolution des températures des différents thermocouples dans la phase 6.

Au cours de cette phase, on observe également une oscillation des courbes similaire à celle observée au cours de la phase 3. Le tableau III.3.15 présente les grandeurs caractéristiques liées à la périodicité des oscillations.

Tableau III.3.6 – Caractéristiques de courbes d'évolution des températures à 330°C.

	$T_B$	$T_R$	$T_E$	$T_{RS1}$	$T_{RS2}$	$T_{RS3}$
Période (s)	120	123	133	123	120	123
Retard par rapport au bain de sel(s)		15	43	59	62	59
Retard par rapport au milieu précédent (s)		17	28	16	19	16
Déphasage par rapport au bain de sel (rad)		$\frac{\pi}{8}$	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$
Déphasage par rapport au milieu précédent (rad)		$\frac{\pi}{8}$	$\frac{\pi}{5}$	$\frac{\pi}{8}$	$\frac{\pi}{6}$	$\frac{\pi}{8}$
Pulsation $\omega$ (rad/s)	0,0523	0,0511	0,0472	0,0511	0,0523	0,0511
$\Delta T(^{\circ}C)$	1,24	0,65	0,135	0,245	0,21	0,19

Comme on peut le voir sur la figure III.3.15 et dans le tableau III.3.15, la phase 3 au cours de laquelle les thermocouples  $T_{RS1}$ ,  $T_{RS2}$  et  $T_{RS3}$  et la phase 6 au cours de laquelle ces thermocouples sont dans l'eau présentent quelques similitudes :

- la position relative des courbes est la même
- les périodes et les amplitudes des oscillations sont très proches

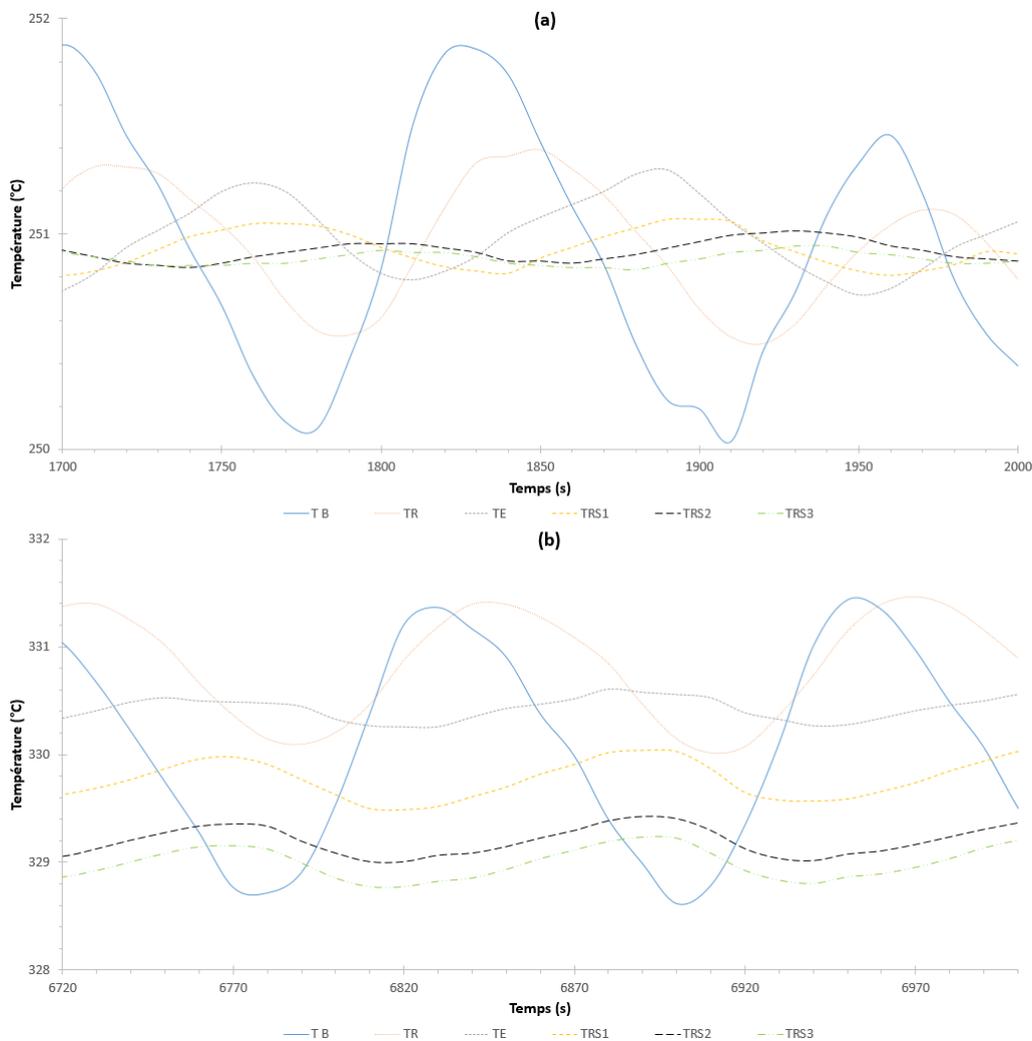


Figure III.3.15 – Compagnement des évolutions des températures des différents thermocouples dans les phase 3 (a) et phase 6 (b).

On observe cependant une différence principale, les déphasages de température des

thermocouples  $T_{RS1}$ ,  $T_{RS2}$  et  $T_{RS3}$  lorsqu'ils sont dans l'eau (phase 6) sont bien plus faibles que ceux observés lorsqu'ils sont dans la résine. Ce résultat était prévisible, puisque, comme nous l'avons dit plus haut, le déphasage dépend du nombre de milieux traversés.

### III.3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution des températures dans notre système, constitué de la résine, du réacteur, de l'eau et du bain de sel. Pour ce faire, des thermocouples ont été positionnés à différents endroits du système. Des thermocouples fins (0,25 mm) ont été utilisés afin de limiter leur influence sur le système. Le positionnement des thermocouples a été choisi afin de simplifier la compréhension des échanges thermiques. Nous avons montré qu'un gradient de température s'établit au sein de la résine bien avant la dégradation et se poursuit tout au long. Avant la dégradation, la température diminue de l'extérieur vers l'intérieur de la résine, alors que pendant la dégradation, c'est le phénomène inverse qui est observé. La température diminue de l'intérieur vers l'extérieur de la résine. Cette inversion du comportement observé a permis de conclure que le processus de dégradation est exothermique. Celui-ci étant toutefois trop faible pour être détecté par la calorimétrie différentielle à balayage. La méthode utilisée peut permettre d'identifier la fin du processus de dégradation, si elle est couplée à une étude des mécanismes réactionnels. Les grandeurs caractéristiques liées à la périodicité des oscillations peuvent permettre de déterminer des propriétés thermiques du matériau, telles que la diffusivité thermique. Ce travail n'a cependant pas été réalisé dans notre étude.

IV

---

## Étude de la cinétique de dégradation

---



# IV.1

## Étude de la cinétique globale d'hydrolyse

### IV.1.1 Introduction

L'étude présentée dans la partie II de ce manuscrit a permis d'obtenir des informations qualitatives sur l'influence des paramètres.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude de la cinétique de dégradation des composites CPP3, CPP2, CPP1, CPNP et FDV. L'étude de la cinétique va nous permettre de quantifier l'influence du temps et de la température. Nous allons donc pouvoir déterminer à quelle vitesse se déroule la dégradation ainsi que l'effet de la température sur la vitesse de dégradation. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés des résultats obtenus dans la Partie II, afin de déterminer des valeurs du couple (T, t).

Nous avons montré dans la Partie II, que les ratios massiques ( $m_{composite}/m_{eau}$ ) et volumiques ( $\tau$ ) ont une faible probabilité d'influer sur le taux de dégradation de la résine. Leurs valeurs sont maintenues constantes sur tous nos essais.

Une étude cinétique permet d'évaluer la vitesse de la réaction. Elle permet également de déterminer les étapes d'un processus. On peut par exemple identifier la fin d'une réaction.

La connaissance de cette cinétique permet en outre de prédire les résultats d'un processus. Pour cela, il est nécessaire de déterminer un modèle cinétique.

Nous ne développons en détail ici que les résultats obtenus pour le composite CPP3.

### IV.1.2 Expérimentations

Les essais ont été réalisés dans les réacteurs de 20 ml, selon le même mode opératoire que celui présenté dans la Partie II.

Le Tableau IV.1.1 présente les conditions expérimentales, ainsi que les taux de dégradation  $\alpha$  obtenus pour l'ensemble des essais réalisés pour le composite CPP3.

$$\alpha = \frac{m_{resine}^i - m_{resine}^f}{m_{resine}^i} \quad (IV.1.1)$$

Où  $m_{resine}^i$  et  $m_{resine}^f$  sont respectivement les masses initiale et finale de résine.

Les conditions expérimentales de l'ensemble des essais réalisés pour les composites CPP2, CPP1, CPNP et FDV sont présentés respectivement en Annexe G, H, I, J.

### IV.1.2.1 Le composite CPP3

Tableau IV.1.1: Récapitulatif des essais de l'étude de la cinétique globale de la dégradation du composite CPP3.

Essai N°	$T_{cons}$ (°C)	$t_r$ (min)	$t_{total}$	$m_{composite}$ (g)	ratio	$\tau$	$\alpha$	Zone
1	320	5	9	2,2	0,22	0,50	0,01	1
2	320	20	24	2,3	0,23	0,50	0,02	1
3	320	34	38	2,2	0,22	0,50	0,08	2
4	320	45	49	2,3	0,23	0,50	0,57	2
5	320	55	59	2,2	0,22	0,50	0,72	2
6	320	63	67	2,2	0,22	0,50	0,74	2
7	320	91	95	2,2	0,22	0,50	0,89	3
8	320	120	124	2,2	0,22	0,50	0,96	3
9	330	5	9	2,2	0,22	0,50	0	1
10	330	15	19	2,2	0,22	0,50	0	1
11	330	25	29	2,2	0,22	0,50	0,74	2
12	330	35	39	2,3	0,23	0,50	0,80	2
13	330	60	64	2,3	0,23	0,50	0,93	3
14	330	90	94	2,3	0,23	0,50	0,95	3
15	340	5	9	2,2	0,22	0,50	0,01	1
16	340	10	14	2,2	0,22	0,50	0,48	2
17	340	25	29	2,3	0,23	0,50	0,85	2
18	340	34	38	2,2	0,22	0,50	0,96	3
19	340	63	67	2,2	0,22	0,50	0,98	3
20	340	91	95	2,2	0,22	0,50	0,95	3
21	340	120	124	2,2	0,22	0,50	0,91	3
22	350	0	4	2,2	0,22	0,50	0,01	1
23	350	3	7	2,2	0,22	0,50	0,26	2
24	350	5	9	2,3	0,23	0,50	0,60	2
25	350	34	38	2,2	0,22	0,50	0,95	3
26	350	63	67	2,2	0,22	0,50	0,91	3
27	350	91	95	2,2	0,22	0,50	0,94	3
28	350	120	124	2,2	0,22	0,50	0,97	3
29	360	0	4	2,2	0,22	0,50	0,22	2

30	360	1	5	2,2	0,22	0,50	0,49	2
31	360	3	7	2,2	0,22	0,50	0,86	2
32	360	5	9	2,3	0,23	0,50	0,95	3
33	360	34	38	2,2	0,22	0,50	0,95	3
34	360	62,5	67	2,1	0,21	0,50	0,91	3
35	360	91,25	95	2,2	0,22	0,50	0,94	3
36	360	120	124	2,2	0,22	0,50	0,94	3

### IV.1.3 Influence du temps et de la température sur la cinétique de dégradation de la résine

La Figure IV.1.1 représente l'évolution du taux de dégradation de la résine dans le composite CPP3 en fonction du temps de résidence à 5 températures différentes ( $320^{\circ}\text{C}$ ,  $330^{\circ}\text{C}$ ,  $340^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $360^{\circ}\text{C}$ ). L'observation de cette courbe montre comme on s'y attendait une influence très importante à la fois du temps et de la température.

#### IV.1.3.1 Influence du temps

La première observation qui peut être faite si l'on observe l'ensemble de ces courbes, c'est qu'elles présentent toutes un profil en « S ». La dégradation peut donc être divisée en trois grandes phases : une phase d'accélération (Phase 1), suivi d'une phase de dégradation rapide à vitesse constante (Phase 2), puis une phase de décélération jusqu'à un maximum (Phase 3) (cf encadré figure IV.1.1).

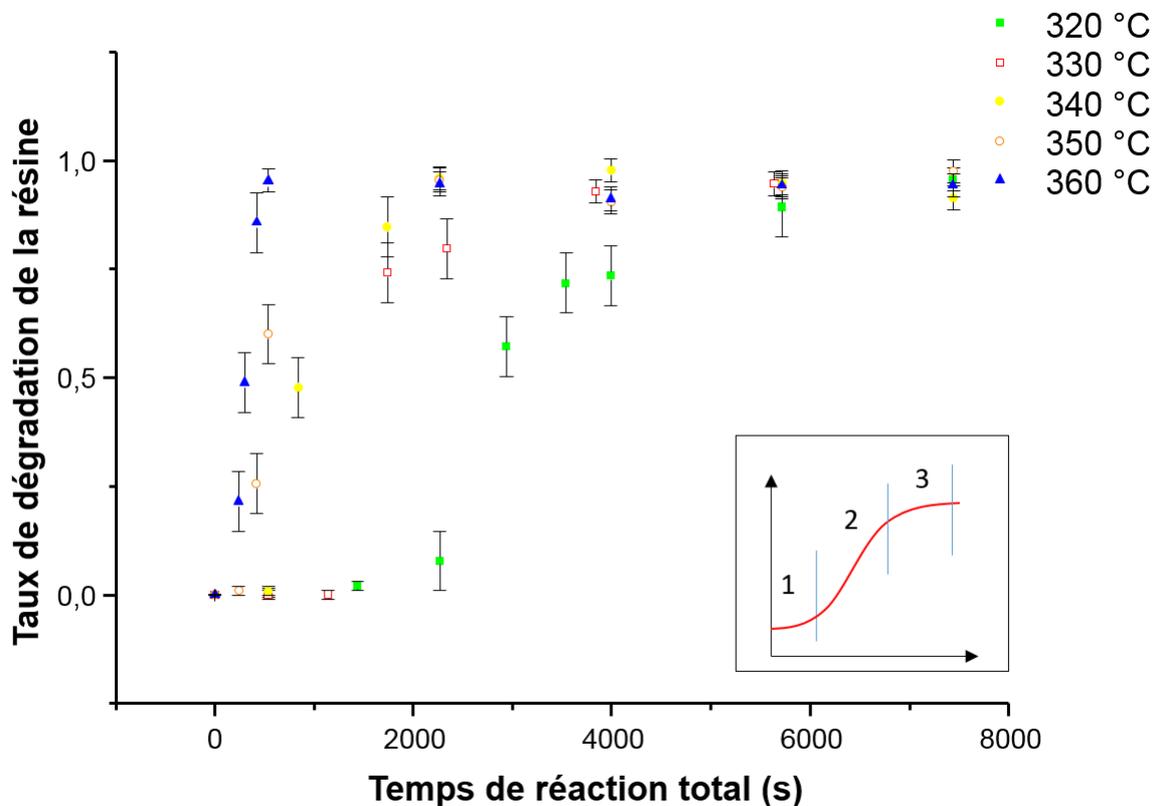


Figure IV.1.1 – Cinétique de dégradation de la résine dans le composite CPP3.

### IV.1.3.2 Influence de la température

Lorsqu'on regarde les courbes individuellement, on observe des différences majeures. Tout d'abord, lorsque la température augmente, la phase 1 diminue de façon très importante. Alors qu'à une température de 320 °C, cette phase dure plus de 1800 s, à 340 °C, elle dure moins de 600 s et elle est à peine visible à 360 °C. Cette observation signifie que la dégradation dans la phase 1 est accélérée par l'augmentation de la température.

Lorsque l'on s'intéresse à la phase 2, là encore, on note des différences importantes. Lorsque la température augmente, la durée de la phase 2 diminue et la pente de la courbe augmente de façon significative. Tandis qu'à 320°C cette phase s'étale sur près de 600 s, à 340°C elle ne dure qu'environ 300 s. Cela signifie que le processus de dégradation dans la phase 2 est également accéléré par l'augmentation de la température.

Des différences sont également observées dans la phase 3. L'augmentation de la température entraîne une diminution importante de la durée de cette phase. Alors qu'à 320°C cette phase s'étale sur près de 3900 s, elle ne dure qu'environ 540 s à 340°C.

La conséquence de ces observations est, comme on s'y attendait, que le temps de réaction nécessaire pour atteindre le maximum de dégradation est fortement impacté par la température. Tandis qu'à 320°C, ce temps est d'environ 7200 s, à 360°C il n'est que de 540 s.

Des résultats similaires, concernant l'influence du temps et de la température ont été

obtenus dans le cas des composites CPP2 (cf Figure G.1), CPP1 (cf Figure H.1), CPNP (cf Figure I.1) et FDV (cf Figure J.1).

## IV.1.4 Modèles cinétiques

Comme l'avons mentionné précédemment, l'utilisation de modèles cinétiques permet de prédire les valeurs de  $\alpha$ , connaissant le cycle thermique. Il existe plusieurs types de modèles utilisés pour représenter l'évolution d'un processus non linéaire. Nous nous proposons d'en présenter quelques-uns dans la suite de ce chapitre.

### IV.1.4.1 Modèles polynomiaux

Ce sont des modèles basés sur l'utilisation de polynômes. Ils sont purement mathématiques, sans aucune base phénoménologique. À l'issue de l'étude de l'influence des paramètres (cf Chapitre II.3), un modèle polynomial de second degré, que nous appellerons « polynôme 1 » (cf Equation IV.1.2), a été proposé pour représenter les résultats obtenus, avec un coefficient de corrélation de  $R^2 = 96\%$  dans le cas du composite CPP3. Nous en avons conclu que ce modèle est suffisant pour représenter ces premiers résultats. Dans cette nouvelle étude, l'efficacité de ce modèle sera d'abord évaluée, en se basant sur le coefficient de corrélation. Dans le cas où le coefficient de corrélation est inférieur à celui précédemment obtenu ( $R^2 = 96\%$ ), une nouvelle régression polynomiale sera effectuée afin de déterminer le polynôme de second degré (polynôme 2) représentant le mieux les résultats obtenus dans cette nouvelle étude.

$$\alpha = -32 + 0,18 \times T_{cons} + 0,08 \times t_r - 0,06 \times ratio - 0,22 \cdot 10^{-3} \times T_{cons}^2 - 0,17 \cdot 10^{-3} \times T_{cons} \times t_r - 0,1 \cdot 10^{-3} \times t_r^2 \quad (\text{IV.1.2})$$

### IV.1.4.2 Modèles phénoménologiques

Les modèles phénoménologiques sont des modèles qui ont été établis pour répondre à des comportements observés expérimentalement. En ce qui concerne la cinétique en phase solide, on retrouve très souvent dans la littérature [25] une liste de modèles qui sont présentés comme ceux ayant fait leur preuves. Ces modèles sont souvent représentés dans une table que nous avons reprise dans le Tableau IV.1.2. Dans la première colonne de cette table, on retrouve le nom du modèle. La deuxième colonne donne le symbole du modèle. Les troisième et quatrième colonnes donnent respectivement la forme dérivée du modèle ( $f(\alpha)$ ) et la forme intégrée du modèle ( $g(\alpha)$ ).

Modèle	Symbole	$1/f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Avrami-Erofeev	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev	A4	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Prout-Tompkins	B1	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$
Maupel power law	P1	$n\alpha^{1-1/n}$	$\alpha^{1/n}$
Exponential law	E1	$\alpha$	$\ln \alpha$
Two-dimensional phase boundary	R2	$2(1-\alpha^{1/2})$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Three-dimensional phase boundary	R3	$3(1-\alpha^{2/3})$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
One-dimensional diffusion	D1	$1/2\alpha$	$\alpha^2$
Two-dimensional diffusion	D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$
Three-dimensional diffusion (Jander equation)	D3	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{-1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1-3/2}]^2$
Three-dimensional diffusion (Ginstling-Brounshtein)	D4	$(3/2)[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
First order	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Second order	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}$
Third order	F3	$(1/2)(1-\alpha)^3$	$(1-\alpha)^{-2}$

Tableau IV.1.2 – Modèles de cinétique en phase solide couramment utilisés [25].

La plupart de ces modèles peuvent être représentés sous leur forme dérivée par la relation générale de Sestak et Berggren [117] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^n (1 - \alpha)^m [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (\text{IV.1.3})$$

Où  $n$ ,  $m$  et  $p$  sont des nombres entiers naturels.  $k$  est la constante de vitesse.

Les expressions sont regroupées dans le tableau en fonction de la forme de la courbe d'évolution de la transformation en fonction du temps ( $\alpha(t)$ ). On peut les diviser en trois grands groupes : les modèles accélératoires, les modèles sigmoïdes et les modèles décélératoires. Les modèles décélératoires peuvent être subdivisés en trois sous groupes : les modèles géométriques, de diffusion et d'ordre de réaction [118].

Dans cette étude, nous avons pour objectifs de trouver un modèle cinétique permettant de représenter de façon assez fidèle nos résultats expérimentaux. La grande variété de modèles disponibles rend cette tâche complexe. Afin de déterminer quels sont les modèles susceptibles de représenter nos données, nous nous sommes appuyés sur les résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons comparé les hypothèses des modèles avec les constatations expérimentales. En effet, les différentes études que nous avons réalisées sur la résine CPP3 ont montré que sa réaction de dégradation est volumique.

L'étude de l'effet de la granulométrie (Chapitre II.4) montre qu'à un stade avancé de la dégradation, alors que le « coeur » de la est complètement dégradé, les « frontières » le sont très peu. Ces observations permettent de conclure que :

- la vitesse de transformation est la même au « coeur » du matériau
- le taux de transformation en fin de processus au « coeur » de la résine est le même dans toutes les directions

L'analyse de la structure de la résine (Chapitre IV.2) montre que des liaisons de faible énergie, constituant des points d'amorce de la dégradation, sont réparties de façon homogène dans tout le matériau. La rupture de ces liaisons dépendant principalement de la température, l'amorce est donc aléatoire dans tout le volume.

Nous savons d'après l'étude présentée dans le Chapitre III.2, que l'eau joue un rôle de régulateur thermique qui explique que les « frontières » de la résine se dégradent plus lentement que le « coeur ». En l'absence de ce phénomène, en faisant l'hypothèse d'une température uniforme dans tout le matériau, les notions présentées ci-dessus peuvent être généralisées à l'ensemble du matériau.

De plus, comme nous le montrerons dans la suite de ce chapitre, le profil de dégradation des résines époxydes étudiées est sigmoïdal.

En comparant ces résultats expérimentaux avec les modèles de la figure IV.1.2, nous avons pu identifier deux modèles répondant à ces critères. Ce sont les modèles d'Avrami-Erofeev (A3) et de Prout-Tompkins (B1). Les tests préliminaires réalisés avec les autres modèles n'ont pas été concluants. Les hypothèses de construction de ces modèles sont représentées dans le tableau IV.1.3. Les hypothèses principales du modèle

d'Avrami-Erofeev sont en parfait accord avec les constatations expérimentales. Les hypothèses du modèle de Prout-Tompkins sont également en accord avec les constatations expérimentales. Cependant, il y a une différence principale et importante à noter, le modèle de Prout-Tompkins fait l'hypothèse d'une dégradation autocatalytique. Toutefois, dans les conclusions de notre étude présentée dans la Partie II, nous n'avons pas été en mesure d'exclure l'hypothèse d'un processus autocatalytique.

Tableau IV.1.1.3 – Hypothèses des modèles d'Avrami-Erofeev et de Prout-Tompkins.

Hypothèses	Observations expérimentales	Modèle d'Avrami-Erofeev (A3)	Modèle de Prout-Tompkins
Profil sigmoïde	Oui	Oui	Oui
Réactions volumiques	Oui	Oui	Oui
Réactions aléatoires	Oui	Oui	Oui
La vitesse de transformation est la même sur toute l'étendue du matériau	Oui	Oui	Oui
Le taux de transformation est le même dans toutes les directions	Oui	Oui	Oui
La dégradation est autocatalytique	–	Non	Oui

Ces modèles présentent l'avantage d'être prédictifs. C'est-à-dire que dans notre cas, il est possible une fois que les grandeurs du modèle ont été déterminées, de prédire la valeur de  $\alpha$ , pour des coordonnées (T, t) différentes des points expérimentaux utilisés pour la détermination des grandeurs.

#### IV.1.4.2.1 Le modèle d'Avrami-Erofeev

Comme nous pouvons le voir sur la figure IV.1.2, il existe plusieurs variantes du modèle d'Avrami-Erofeev. Toutes peuvent être représentées par l'équation suivante :

$$\alpha = 1 - e^{(-k.t)^a} \quad (\text{IV.1.4})$$

Où  $a$  est la puissance. Pour le modèle d'Avrami-Erofeev d'ordre 3 (A3),  $a = 3$ .

On considère généralement que la constante de vitesse suit une loi d'Arrhénius, de la forme :

$$k = A.e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{IV.1.5})$$

Où  $E_a$  ( $J \text{ mol}^{-1}$ ) est l'énergie d'activation,  $A$  ( $s^{-1}$ ) est le facteur pré exponentiel d'Arrhénius,  $R$  ( $J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$ ) est la constante des gaz parfaits.

En remplaçant  $k$  dans l'équation IV.1.4 par son expression dans l'équation IV.1.5, on obtient l'équation IV.1.6.

$$\alpha = 1 - \exp(-A.t.e^{-\frac{E_a}{RT}})^3 \quad (\text{IV.1.6})$$

Il existe deux approches pour l'utilisation de ces modèles. Une approche « isotherme » qu'on utilise lorsqu'on souhaite représenter un processus à température constante [119]. Dans ce cas, c'est l'équation IV.1.4 qui est utilisée.

Il existe également une seconde approche qu'on appelle « Non-isotherme ». Celle-ci est utilisée lorsque la température varie au cours du processus [119, 120]. Dans ce cas, c'est l'équation IV.1.6 qui est utilisée.

Dans notre cas, nous avons réalisé plusieurs séries d'essais à température constante. Chacune des séries étant réalisées à une température différente. Nous n'avons donc pas à proprement parler réalisé des essais « Non-isothermes ». Toutefois, si toutes les séries de données sont regroupées dans une seule et même série on peut parler d'approche « Non-isotherme ». L'équation IV.1.4 sera utilisée pour représenter les essais à chaque température. Plutôt que de parler d'approche « Isotherme », nous parlerons de modèle à une variable, que nous noterons par la suite AE3\_1V.

L'équation IV.1.6 sera utilisée pour représenter l'ensemble des essais. Plutôt que de parler d'approche « Non-isotherme », nous parlerons de modèle à deux variables, que nous noterons par la suite AE3\_2V.

#### IV.1.4.2.2 Le modèle de Prout-Tompkins

Dans le cas du modèle de Prout-Tompkins, il existe également deux approches, sur le même principe que pour le modèle d'Avrami-Erofeev. Les équations IV.1.7 et IV.1.8 représentent respectivement le modèle à une variable et le modèle à deux variables.

$$\alpha = \frac{1}{1 + e^{-k.t+C}} \quad (\text{IV.1.7})$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + e^{-A.t.e^{-\frac{E_a}{RT}} + C}} \quad (\text{IV.1.8})$$

Où C est une constante à déterminer.

#### IV.1.4.3 Le modèle de régression logistique

Les modèles logistiques sont purement statistiques. Ils sont basés sur une méthode prédictive, qui vise à construire un modèle permettant de prédire et expliquer les valeurs prises par une variable cible qualitative à partir d'un ensemble de variables explicatives quantitatives ou qualitatives [121].

Le fonctionnement de cette méthode consiste à calculer des coefficients de régression de façon itérative. En d'autres termes le programme informatique, à partir de certaines valeurs de départ vérifiera si les estimations sont bien ajustées aux données, corrigera les coefficients, réexaminera le bon ajustement des valeurs estimées, jusqu'à ce qu'aucune correction ne puisse atteindre un meilleur résultat [122].

Ce modèle est très souvent utilisé pour des applications en pharmacologie, en épidémiologie ou encore pour des réactions chimiques.

L'équation IV.1.9 présente le modèle « logistic », qui est un modèle de régression logistique proposé par Origin®.

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{1 + (t_r/t_{r0})^p} + A_2 \quad (\text{IV.1.9})$$

Où  $A_1$  et  $A_2$  sont respectivement les valeurs initiale et finale de  $\alpha$ .  $t_{r0}$  est le temps de résidence pour atteindre  $\alpha = 0,5$

La puissance  $p$  est déterminée grâce aux coordonnées du point d'inflexion ( $x_1, y_1$ ) décrit dans la Figure IV.1.2. L'équation IV.1.10 permet de déterminer  $p$ .

$$(t_r/t_{r0})^p = \frac{p-1}{p+1} \quad (\text{IV.1.10})$$

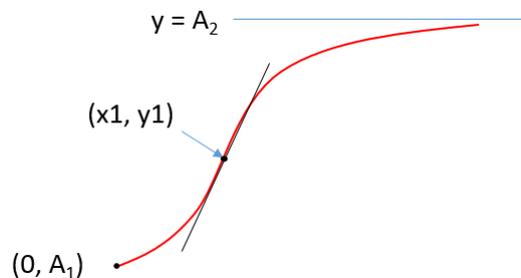


Figure IV.1.2 – Représentation graphique du modèle « logistic ».

L'expression de ce modèle n'est fonction que du temps. La dépendance en température est intégrée dans les constantes du modèle ( $A_1$ ,  $A_2$  et  $p$ ). Par conséquent, Il ne sont prédictifs que pour les valeurs de température de notre étude. Pour qu'il soit prédictif pour les températures intermédiaires, il faudrait trouver les lois de comportement des constantes.

## IV.1.5 Détermination des grandeurs cinétiques

### IV.1.5.1 Grandeurs cinétiques du modèle d'Avrami-Erofeev

Les grandeurs cinétiques  $E_a$  et  $A$  du modèle AE\_2V sont obtenues directement après « ajustement » du modèle avec les données expérimentales par la méthode des moindres carrés.

Pour le modèle AE3\_1V, le l'« ajustement » des données permet de déterminer les valeurs de la constante de vitesse  $k$  (voir Tableau IV.1.4).

Tableau IV.1.4 – Valeurs de la constante cinétique pour le composite CPP3.

Matériau	Modèle	Température ( $^{\circ}C$ )	$R^2$	$k$ ( $s^{-1}$ )
CPP3	AE3_1V	320	0,96	$2,89 \times 10^{-3}$
		330	0,93	$5,45 \times 10^{-4}$
		340	0,96	$9,62 \times 10^{-4}$
		350	0,98	0,00172
		360	0,98	0,00286

Pour déterminer la valeur de  $E_a$  et  $A$ , on utilise la loi d'Arrhénius (Équation IV.1.5). Lorsqu'on applique la fonction logarithme népérien à l'équation IV.1.5, on obtient l'équation IV.1.11.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \quad (\text{IV.1.11})$$

En traçant le logarithme népérien de  $k$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ), on obtient une droite (Figure IV.1.3). La valeur de  $A$  est alors déterminée par l'ordonnée à l'origine. Celle de  $E_a$  est donnée par la pente de la droite.

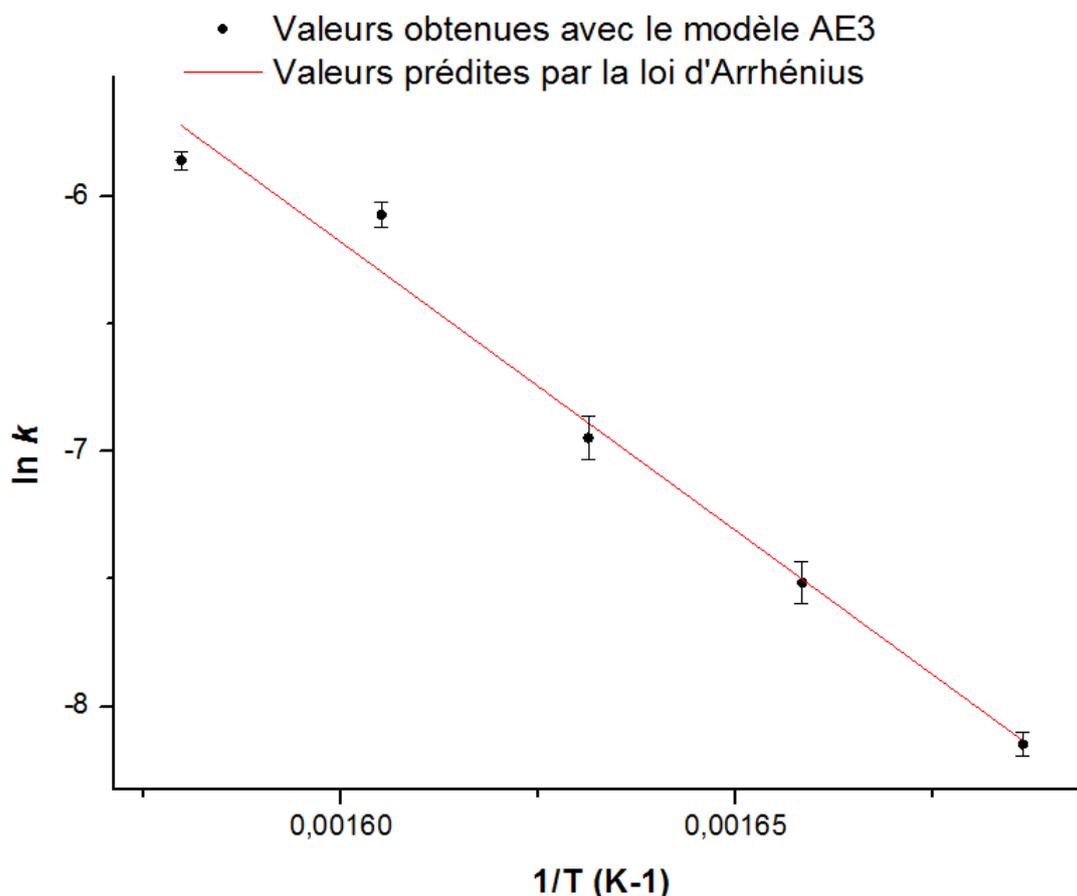


Figure IV.1.3 – Logarithme népérien de K en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs des  $E_a$  et  $A$  sont présentées dans le tableau IV.1.5.

Tableau IV.1.5 – Valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré exponentiel d'Arrhénius.

Matériau	Modèle cinétique	$E(kJmol^{-1}K^{-1})$	$A(s^{-1})$
CPP3	AE3_1V	$188 \times 10^3$	$1,15 \times 10^{13}$
	AE3_2V	$196 \times 10^3$	$5,07 \times 10^{13}$

Les deux modèles donnent des valeurs d'énergie d'activation assez proches,  $188 kJmol^{-1}K^{-1}$  pour le modèle AE3\_1V et  $192 kJmol^{-1}K^{-1}$  pour le modèle AE3\_2V. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées par Gong et al [97], qui ont obtenu une énergie d'activation de  $170,7 kJmol^{-1}$  (cf. Partie I).

#### IV.1.5.2 Constantes cinétiques du modèle « logistic »

L'« ajustement » des données avec les différents modèles a été réalisé grâce au logiciel de traitement de données Origin®. Pour déterminer les grandeurs caractéristiques de chacun des modèles, le logiciel procède par itération jusqu'à obtenir les valeurs les plus proches possible des résultats expérimentaux.

Les constantes cinétiques du modèle « logistic » sont obtenues directement après « ajustement ». Les valeurs obtenues pour chaque température sont listées dans le tableau IV.1.6

Tableau IV.1.6 – Grandeurs cinétiques du modèle « logistic » pour le composite CPP3.

Matériau	Modèle	Température ( $^{\circ}C$ )	$R^2$	$A_1$	$A_2$	$X_0$	$p$
CPP3	« logistic »	320	0,97	0	1	3015	5,09
		330	0,97	0	1	1573	8,08
		340	0,98	0	1	921	3,88
		350	0,99	0	1	504	5,88
		360	0,98	0	1	303	5,47

Les valeurs des constantes cinétiques ont également été déterminées pour les composites CPP2, CPP1, CPNP, et FDV. Ces valeurs sont disponibles respectivement dans les Annexes G, H, I, J.

## IV.1.6 Comparaison entre les valeurs mesurées et les modèles

Les résultats prédits par les modèles ont été comparés aux résultats expérimentaux.

### IV.1.6.1 Les modèles polynomiaux

Sur la Figure IV.1.4 nous avons représenté la prédiction des modèles polynomiaux en fonction des valeurs expérimentales. Afin d'évaluer l'efficacité du modèle, nous avons vérifié comment les points se positionnent par rapport à la droite  $y = x$ . Dans le cas d'une coïncidence parfaite entre la prédiction et l'observation, tous les points devraient se trouver sur la droite  $y = x$ .

Lorsqu'on observe les résultats expérimentaux obtenus pour les polynômes 1 et 2, on voit que les points sont très éloignés de la droite. L'observation des coefficients de corrélation confirme la faible correspondance entre les modèles et l'observation. Les modèles polynomiaux de second degré ne sont donc pas adaptés pour représenter la cinétique de dégradation des résines époxydes. Ceci est dû au fait que ces modèles ne sont pas capables de reproduire l'évolution sigmoïdale que nous avons observée.

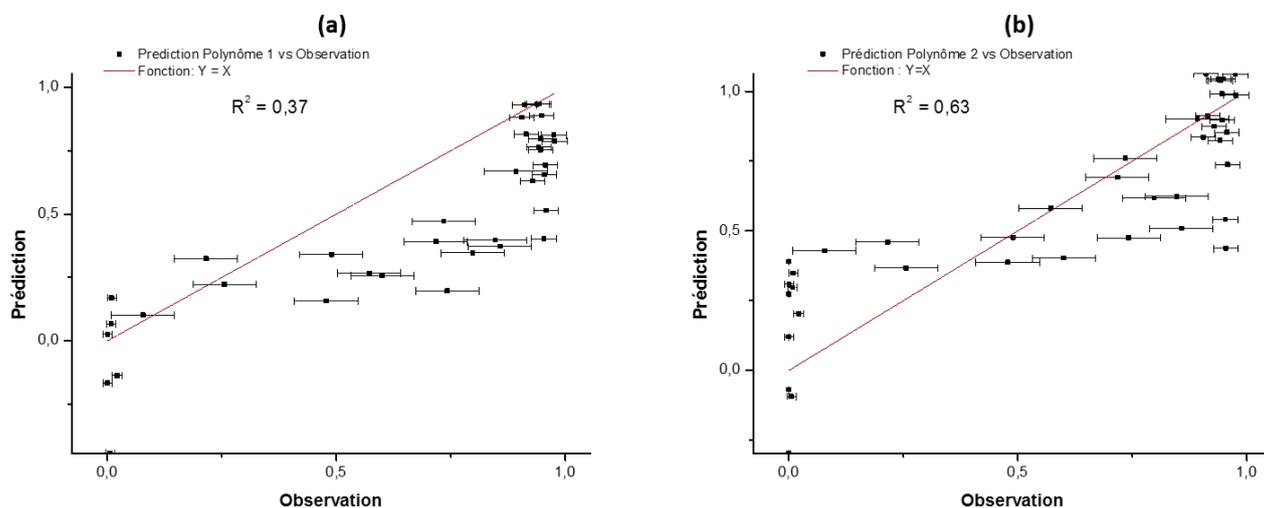


Figure IV.1.4 – Comparaison entre l'observation et la prédiction des polynômes 1 et 2.

## IV.1.6.2 Les modèles phénoménologiques

### IV.1.6.2.1 Le modèle d'Avrami- Erofeev

La Figure IV.1.5 représente la prédiction des modèles d'Avrami-Erofeev AE3\_1V et AE3\_2V en fonction des valeurs expérimentales du taux de dégradation. Dans les deux cas, les valeurs sont assez proches de la droite  $y = x$ . Cependant la correspondance semble meilleure avec le modèle AE3\_1V qu'avec le modèle AE3\_2V. Cette observation est confirmée par les coefficients de corrélation qui sont respectivement de 0,97 et 0,93.

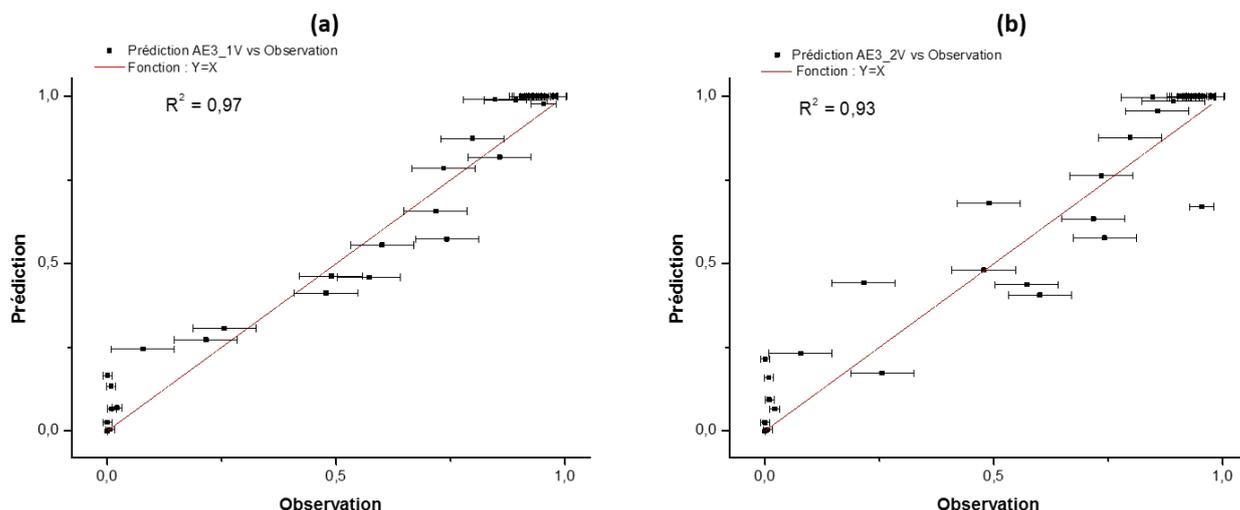


Figure IV.1.5 – Comparaison entre l'observation et la prédiction du modèle du modèle d'Avrami-Erofeev.

Nous n'avons pour l'instant pas identifié les raisons de cette différence de prédiction observée entre les deux approches. Il est cependant clair que dans le cas du composite CPP3, il faut privilégier l'approche à une variable indépendante (AE3\_1V).

Nous avons souhaité regarder plus en détail les résultats obtenus avec l'approche (AE3\_1V). Sur la figure IV.1.6 a été représentée l'évolution de taux de dégradation observé et prédit par le modèle AE3\_1V en fonction du temps de résidence à différentes températures.

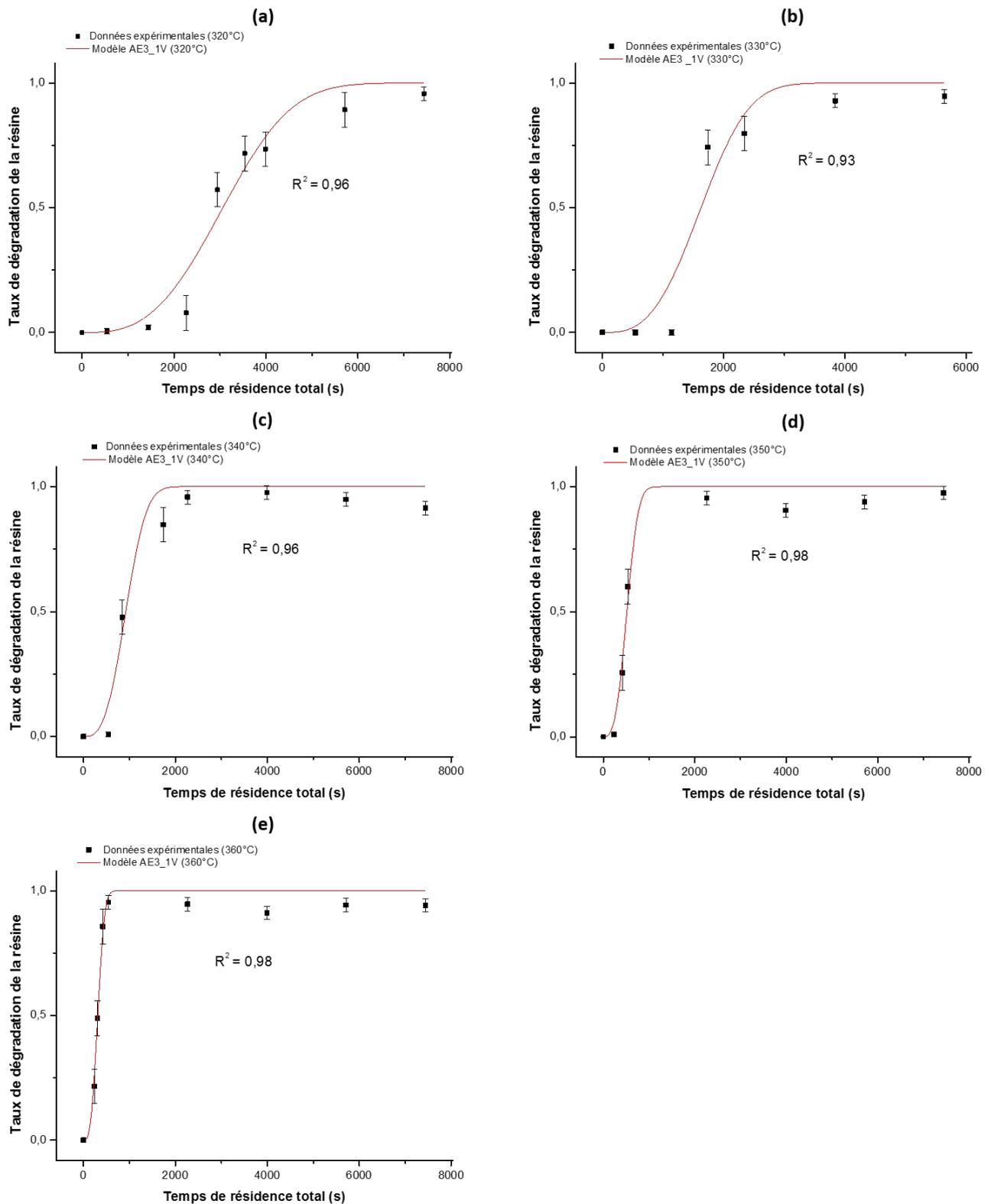


Figure IV.1.6 – Évaluation de l'efficacité de la prédiction du modèle du modèle d'Avrami-Erofeev.

L'observation de ces graphes dans leur ensemble confirme l'observation précédente. Quelle que soit la température, la prédiction du modèle AE3\_1V représente bien les observations expérimentales. Cependant, lorsqu'on observe les graphes pris individuellement, on observe une différence dans la précision du modèle. Les valeurs des coefficients de corrélations confirment cette observation. En effet, elles sont plus élevées pour les plus hautes températures. Cela signifie que la prédiction est plus précise pour les températures les plus élevées.

#### IV.1.6.2.2 Le modèle de Prout-Tompkins

La Figure IV.1.7 représente l'évolution de la prédiction du modèle PT\_1V en fonction des données expérimentales. Comme dans le cas des modèles polynomiaux, les points sont assez éloignés de la droite  $y = x$ . Le coefficient de corrélation de 0,83 confirme cette observation. Le modèle de Prout-Tompkins n'est donc pas adapté pour représenter la cinétique de dégradation de la résine dans le composite CPP3. C'est pour cette raison que les grandeurs cinétiques correspondants à ce modèle n'ont pas été présentés ici.

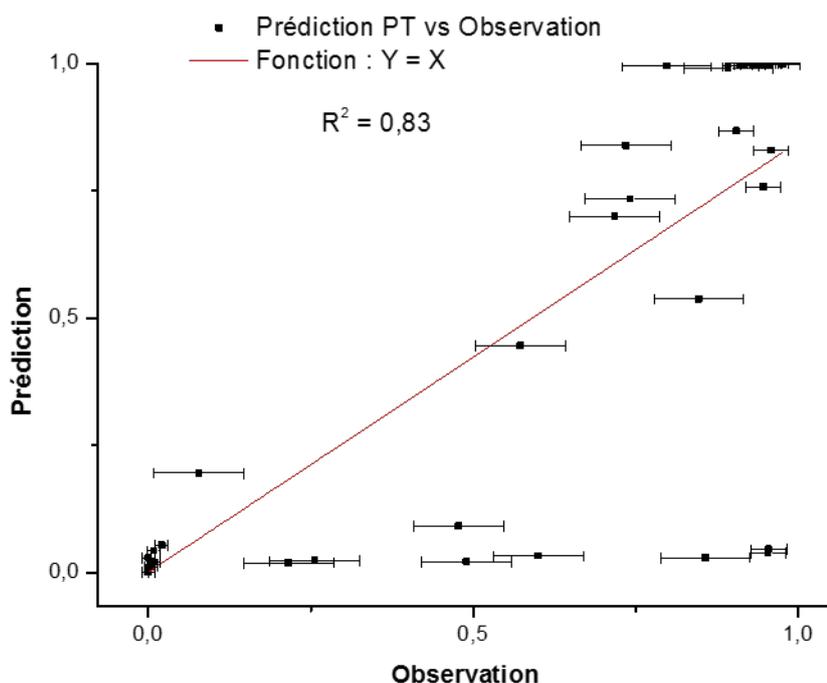


Figure IV.1.7 – Comparaison entre l'observation et la prédiction du modèle du modèle de Prout-Tompkins.

Si on compare les modèles phénoménologiques entre eux, on a un modèle d'Avrami-Erofeev qui représente bien les observations expérimentales, tandis que le modèle de Prout-Tompkins est très peu précis. Or, nous avons vu que la principale différence entre ces deux modèles est l'hypothèse de dégradation autocatalytique. Avec cette observation, même si le processus autocatalytique ne peut être exclu à ce stade, il est de moins en moins probable.

### IV.1.6.3 Le modèle « logistic »

La Figure IV.1.8 représente l'évolution de la prédiction du modèle « logistic » en fonction des données expérimentales. On observe que les points sont très proches de la droite  $y = x$ . Cette observation est confirmée par un très bon coefficient de corrélation à 0,98. Cela signifie que la prédiction du modèle « logistic » est a priori plus efficace que celle du modèle AE3\_1V.

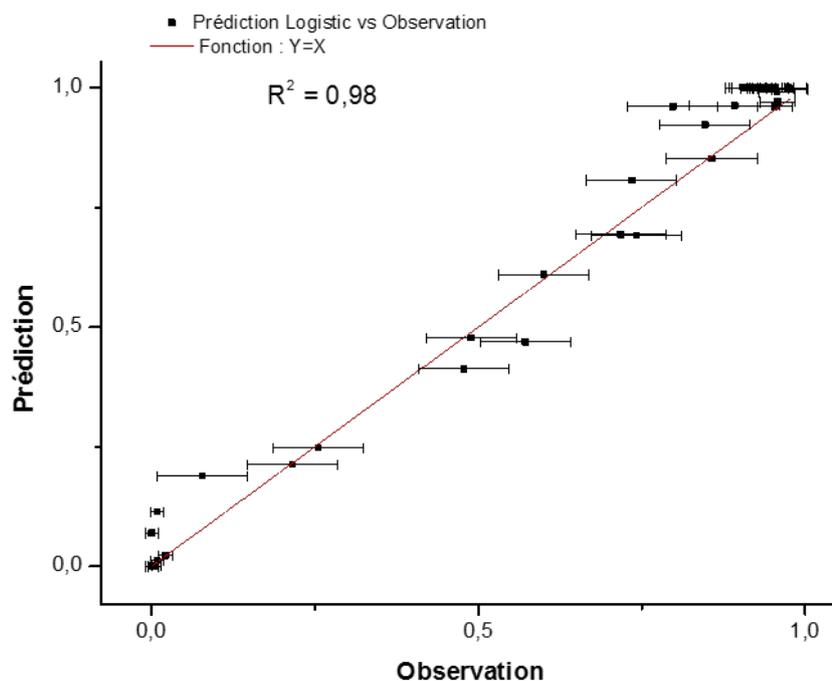


Figure IV.1.8 – Comparaison entre l'observation et la prédiction du modèle du modèle « logistic ».

Nous avons souhaité regarder plus en détail les résultats obtenus avec le modèle « logistic ». Sur la figure IV.1.8 a été représentée l'évolution de taux de dégradation observé et prédit par le modèle « logistic » en fonction du temps de résidence à différente température.

L'analyse de ces graphes confirme l'efficacité du modèle. Quelle que soit la température étudiée, le modèle « logistic » est très précis, avec des valeurs de coefficient de corrélation supérieures à 0,97.

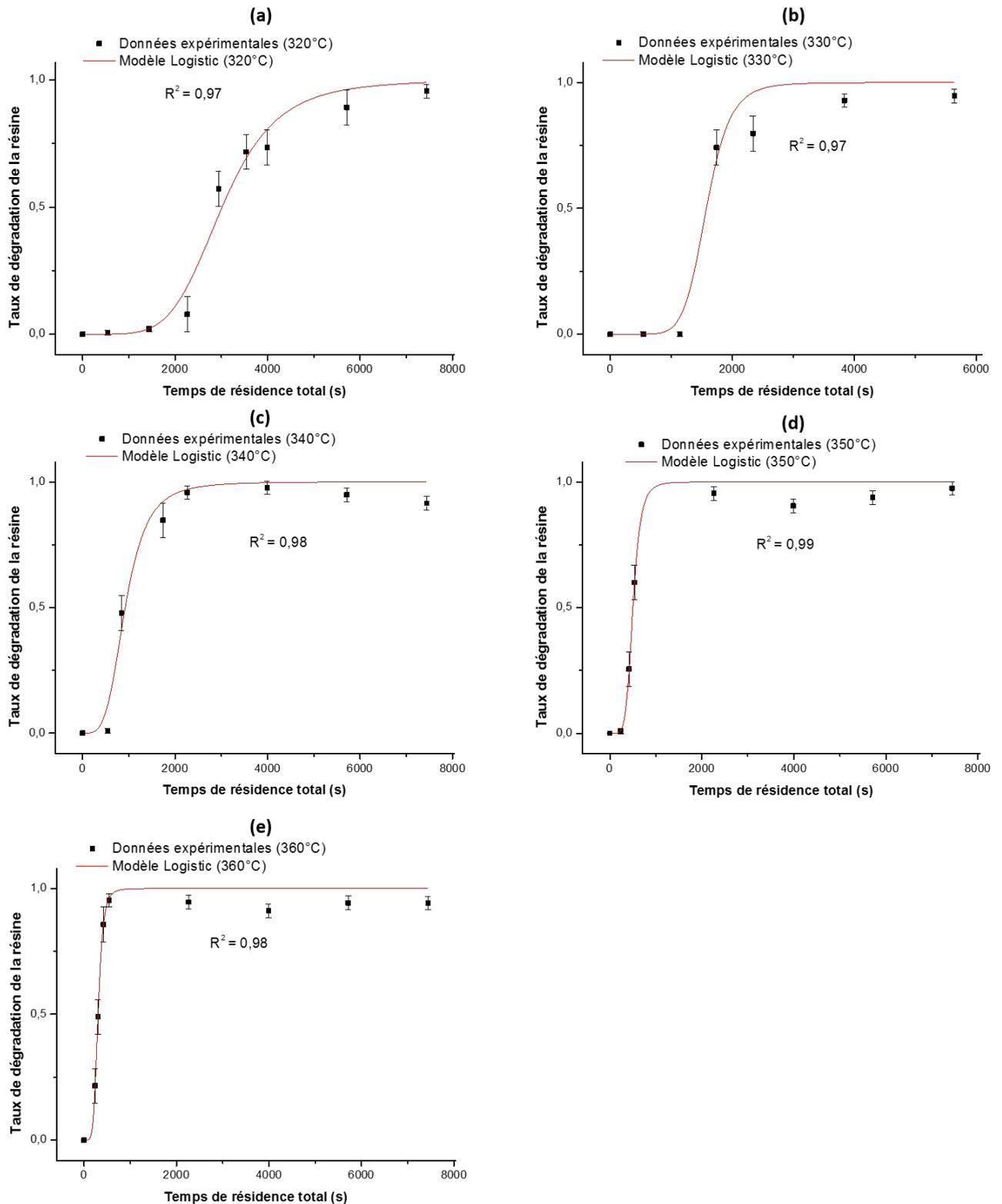


Figure IV.1.9 – Évaluation de l'efficacité de la prédiction du modèle du modèle « logistic ».

Si l'on compare l'ensemble des modèles (voir Tableau IV.1.7), le modèle « logistic » est le plus précis. Il semble donc être le modèle le plus adapté pour représenter la cinétique de dégradation de la résine pour le composite CPP3. Il est cependant important de rappeler que le modèle « logistic » utilisé ici n'est prédictif que pour les valeurs de température de notre étude. Il ne vaut donc que pour les valeurs précises de température étudiée ici.

Le modèle d'Avrami-Erofeev est quant à lui prédictif. Dans l'intervalle de température étudiée, le modèle est capable de prédire la valeur du taux de dégradation à un temps donné. Il est toutefois nécessaire de vérifier le modèle pour s'assurer de la précision de ces prédictions.

Tableau IV.1.7 – Valeurs du coefficient de corrélation.

Matériau	Modèle cinétique	R <sup>2</sup>
CPP3	Polynôme 1	0,37
	Polynôme 2	0,63
	AE3_1V	0,97
	AE3_2V	0,93
	« logistic »	0,98
	PT_1V	0,83

L'efficacité des différents modèles a également été déterminée pour les composites CPP2, CPP1, CPNP et FDV. Les valeurs de coefficient de corrélation sont répertoriées dans les Annexes G, H, I, J.

Dans le cas du composite CPP3, les modèles « logistic », AE3\_1V et AE3\_3V donnent des coefficients de corrélation respectifs de 0,998, 0,991 et 0,97. Ils donnent donc une très bonne prédiction de la valeur du taux de dégradation.

Dans le cas du composite CPP1, le modèle « logistic » donne la meilleure prédiction, avec un coefficient de corrélation de 0,998.

Dans le cas des composites CPNP et FDV, aucun de ces modèles ne présente une très bonne correspondance avec les observations, les valeurs de coefficient de corrélation sont respectivement de 0,94 et 0,95.

Cette différence dans l'efficacité des modèles révèle en fait des différences de comportement en hydrolyse. Les vitesses de dégradation ainsi que les évolutions des phases 1, 2 et 3 varient en fonction du matériau traité.

Afin d'évaluer de manière quantitative les écarts de comportement entre les différents matériaux, il est nécessaire de comparer les résultats des taux de dégradation dans des conditions d'hydrolyse similaire. Pour ce faire, nous avons défini des temps caractéristiques :

- $t_{50}$  qui est le temps de résidence nécessaire pour atteindre une dégradation de 50% ( $\alpha = 0,5$ )
- $t_{90}$  qui est le temps de résidence nécessaire pour atteindre une dégradation de 90% ( $\alpha = 0,9$ )

Les grandeurs caractéristiques  $t_{50}$  permet d'évaluer la vitesse de dégradation dans la phase 1 et au début de la phase 2.  $t_{90}$  permet d'évaluer la vitesse de dégradation dans la phase 3 et à la fin de la phase 2. La comparaison de ces temps caractéristiques pour les différents composites permet d'estimer les écarts de vitesse de dégradation.

Le tableau IV.1.8 montre les temps caractéristiques de dégradations, déterminées par le modèle « logistic », pour les différents composites, à différentes températures. Les données ont été représentées sur la Figure IV.1.10.

Tableau IV.1.8 – Temps de dégradation caractéristiques en fonction du matériau traité (déterminé par le modèle « logistic »).

	CPP3	CPP2	CPP1	CPNP	FDV	$T(^{\circ})$
$t_{50}(s)$	1575		434	1233	519	330
$t_{90}(s)$	2066		2026	8178	840	
$t_{50}(s)$	923	1329	332	696	388	340
$t_{90}(s)$	1624	2739	790	3448	525	
$t_{50}(s)$	506	542	78	249		360
$t_{90}(s)$	737	796	535	1819		

Sur la Figure IV.1.10 nous avons représenté les temps caractéristiques (en ordonnée) en fonction du matériau traité (abscisse). Lorsqu'on observe les données dans leur ensemble, comme on s'y attendait,  $t_{50}$  et  $t_{90}$  diminuent lorsque la température augmente. On observe également que l'écart entre  $t_{50}$  et  $t_{90}$  diminue avec la température.

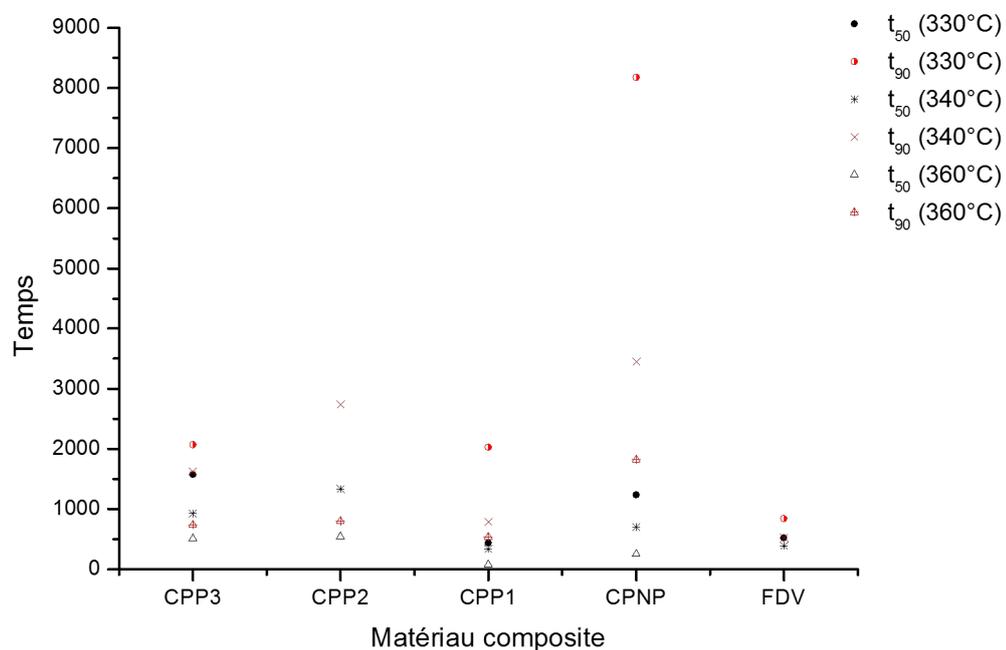


Figure IV.1.10 – Evaluation des temps de dégradation caractéristiques en fonction du matériau traité (déterminé par le modèle « logistic »).

Lorsqu'on observe les données pour chaque composite, on voit que dans le cas du composite CPP3, à  $330^{\circ}C$ ,  $t_{50} > t_{90} - t_{50}$ . Cela signifie que la dégradation est plus lente

au début qu'à la fin du processus. Le même constat est fait à  $340^{\circ}\text{C}$  et  $360^{\circ}\text{C}$ . Lorsqu'on compare les temps caractéristiques des différents composites, les différences sont claires. Un comportement similaire est fait dans le cas des composites CPP2 et FDV. Par contre, dans le cas des composites CPP1 et CPNP, on observe un comportement inverse. Quelle que soit la température,  $t_{50} < t_{90} - t_{50}$ , ce qui signifie que la dégradation est plus lente à la fin qu'au début du processus.

Les composites FDV et CPP1 sont ceux ayant les  $t_{90}$  les plus courts. Le composite CPNP est celui ayant les  $t_{90}$  les plus longs.

Ces différences de comportement observées entre les différents composites peuvent avoir plusieurs explications liées aux caractéristiques intrinsèques de chacun des composites (voir Partie II) :

- la nature de la résine. Les résines n'ayant pas la même composition chimique, il est facile de comprendre que le processus de dégradation, qui en fait un ensemble de réactions chimique ne se déroulera pas de la même manière.
- l'état de polymérisation. Comme nous l'avons indiqué dans la Partie II, les résines CPP3 et CPNP sont identiques. Cependant, alors que la résine CPP3 est complètement polymérisée, la résine CPNP est encore à l'état non polymérisée. Les mécanismes mis en oeuvre lors de la dégradation des deux résines ne sont probablement pas les mêmes.
- la granulométrie. Les différents composites ont une granulométrie très différente (sauf pour les composites CPP3 et CPP2). Or nous avons vu dans la Partie II que la granulométrie a une grande influence sur le taux de dégradation de la résine.
- la mise en forme. La différence de mise en forme des composites peut également avoir une influence sur la dégradation de la résine, les fibres n'étant pas disposées de la même manière dans les matériaux.

## IV.1.7 Vérification du modèle cinétique

L'étude précédente a montré que le modèle prédictif d'Avrami-Erofeev permet de bien représenter les résultats expérimentaux. Il est maintenant nécessaire de vérifier l'efficacité de ce modèle dans la prédiction des résultats, pour des conditions expérimentales différentes de celles utilisées pour la détermination des grandeurs cinétiques. Pour ce faire, une valeur de température est choisie, en restant dans l'intervalle précédemment étudié. L'équation IV.1.11 permet de déterminer la valeur de la constante cinétique  $k$ . Puis, l'équation IV.1.4 permet de déterminer la valeur de  $\alpha$  prédite par le modèle. Une série de 6 essais est ensuite réalisée à la température choisie. Les résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs prédites, les écarts types sont déterminés, puis utilisés pour évaluer l'efficacité de la prédiction.

Le modèle A3 a été vérifié dans le cas des composites CPP2 et CPP3. L'ensemble

des essais réalisés pour ces deux matériaux, ainsi que les résultats obtenus sont reportés respectivement dans les tableaux IV.1.9 et IV.1.10.

Tableau IV.1.9 – Expériences réalisées pour la vérification du modèle cinétique d’Avrami Erofeev d’ordre 3 pour le composite CPP2.

Essai N°	$T_{cons}(^{\circ})$	$t_r(min)$	$t_{total}(min)$	$m_{composite}(g)$	ratio	$\tau$	$\alpha_{experimental}$	$\alpha_{prediction}$	Zone	Ecart type
1	353	0	5	2,7	0,27	0,5	0,11	0,02	1	–
2	353	3	7	2,7	0,27	0,5	0,15	0,1	2	0,07
3	353	7	11	2,8	0,28	0,5	0,32	0,4		
4	353	17	31	3	0,3	0,5	0,92	0,96		
5	353	30	34	2,8	0,28	0,5	0,997	0,999	3	0,02
6	353	60	64	2,8	0,28	0,5	1	1		

Tableau IV.1.10 – Expériences réalisées pour la vérification du modèle cinétique d’Avrami Erofeev d’ordre 3 pour le composite CPP3.

Essai N°	$T_{cons}(^{\circ})$	$t_r(min)$	$t_{total}(min)$	$m_{composite}(g)$	ratio	$\tau$	$\alpha_{experimental}$	$\alpha_{prediction}$	Zone	Ecart type
1	323	5	10	2,2	0,22	0,5	0	0,01	1	–
2	323	30	35	2,2	0,22	0,5	0,6	0,3		
3	323	40	45	2,2	0,22	0,5	0,75	0,52	2	0,2
4	323	50	55	2,2	0,22	0,5	0,77	0,74		
5	323	85	90	2,2	0,22	0,5	0,91	0,997	3	0,06
6	323	120	125	2,2	0,22	0,5	0,97	0,999		

Dans le cas du composite CPP2, les écarts observés dans les zones 1, 2 et 3 entre les valeurs expérimentales et prédites sont faibles. Cela se traduit par des écarts types faibles dans les zones 2 et 3 (respectivement 0,07 et 0,02). Nous pouvons en conclure que le modèle A3 est efficace pour la prédiction du taux de dégradation de la résine, dans les zones 1, 2 et 3, pour le composite CPP2.

Dans le cas du composite CPP3, les écarts observés dans les zones 1 et 3 entre les valeurs expérimentales et prédites sont faibles. Cela se traduit par un écart type faible dans la zone 3 (0,06). Nous pouvons en conclure que le modèle A3 est efficace pour la prédiction du taux de dégradation de la résine, dans les zones 1 et 3, pour le composite CPP3. Cependant, des écarts importants sont observés dans la zone 2, ce qui se traduit par un écart type élevé (0,2). Le modèle A3 n'est donc efficace pour la prédiction du taux de dégradation de la résine, dans la zone 2. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans cette zone, le taux de dégradation augmente très vite lorsque le temps de résidence augmente. Toutefois, dans le cadre du recyclage des matériaux composites, la zone la plus importante est la zone 3, car c'est celle dans laquelle les fibres présentent un état de surface propre.

## IV.1.8 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude de la cinétique de dégradation des composites CPP3, CPP2, CPP1, CPNP et FDV à différentes températures. Nous avons montré que le profil cinétique de la dégradation a une forme sigmoïdale. Nous avons également vu que la vitesse de dégradation dépend très fortement de la température et du type de composite traité. Plusieurs modèles cinétiques ont été comparés afin de déterminer celui représentant le mieux nos données expérimentales. Les modèles « logistic » et d'Avrami-Erofeev d'ordre 3 (A3) sont ceux donnant les meilleures prédictions. Toutefois, seul celui d'Avrami-Erofeev est prédictif et cohérent avec les observations expérimentales de la partie II. Les grandeurs cinétiques de ces deux modèles ont été déterminées. La vérification du modèle A3 a montré que celui-ci est efficace pour la prédiction du taux de dégradation de la résine dans les zones 1, 2 et 3 pour le composite CPP2 et dans les zones 1 et 3 pour le composite CPP3.



# IV.2

## Étude des mécanismes réactionnels

### IV.2.1 Introduction

Nous avons vu dans la Partie II que l'hydrolyse des composites conduit à la formation de 3 types de produits : des produits solides, des produits gazeux et des produits liquides. Nous avons également vu que les produits liquides sont répartis entre deux phases : une phase organique soluble dans l'eau et une phase plus lourde, non soluble dans l'eau, que nous avons appelée « goudron ».

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'analyse de la composition de la phase organique soluble dans l'eau, issue de l'hydrolyse du composite CPP3. Sur la base des résultats obtenus dans les Parties II et III et de l'étude de la bibliographie, nous proposons des mécanismes réactionnels permettant d'expliquer la formation des composés identifiés.

L'analyse de la composition des effluents est importante, car elle permet d'identifier les produits générés par un processus de dégradation. La connaissance de ces produits permet de juger de leur dangerosité et donc d'évaluer les risques liés au procédé. Des mesures peuvent ainsi être prises pour assurer la sécurité. L'identification des produits permet également de déterminer si ceux-ci peuvent être récupérés et réutilisés dans l'industrie chimique. Cette analyse est également indispensable pour la détermination des mécanismes réactionnels.

L'étude des processus détaillés de mécanismes de réaction est importante pour de nombreuses raisons. Elle constitue notamment une aide pour la compréhension et le contrôle des réactions chimiques. En effet, la transformation des espèces, au cours d'une réaction chimique, est généralement un processus très complexe à l'échelle atomique, dont la connaissance est l'aboutissement des recherches du spécialiste de cinétique chimique. L'étude détaillée du mécanisme d'une réaction permet de comprendre quelles en sont les étapes les plus rapides. Pour accélérer une réaction, il est nécessaire d'accélérer l'étape la plus lente (qui constitue le point d'engorgement du processus global).

Un autre intérêt des mécanismes réactionnels est qu'ils peuvent permettre de prévoir les lois de vitesse déterminées expérimentalement. Pour calculer la loi de vitesse à partir d'un mécanisme, il est nécessaire de déterminer l'étape la plus lente.

Cependant, la détermination des mécanismes réactionnels est rendue difficile par la grande diversité de réactions possibles et envisageables, il n'est donc pas aisé d'identifier les réactions qui se produisent réellement au cours d'un procédé. Un des moyens d'identifier les réactions possibles est de s'intéresser aux énergies de réaction.

Un diagramme d'énergie typique des réactions à une étape est présenté sur la figure IV.2.1 :

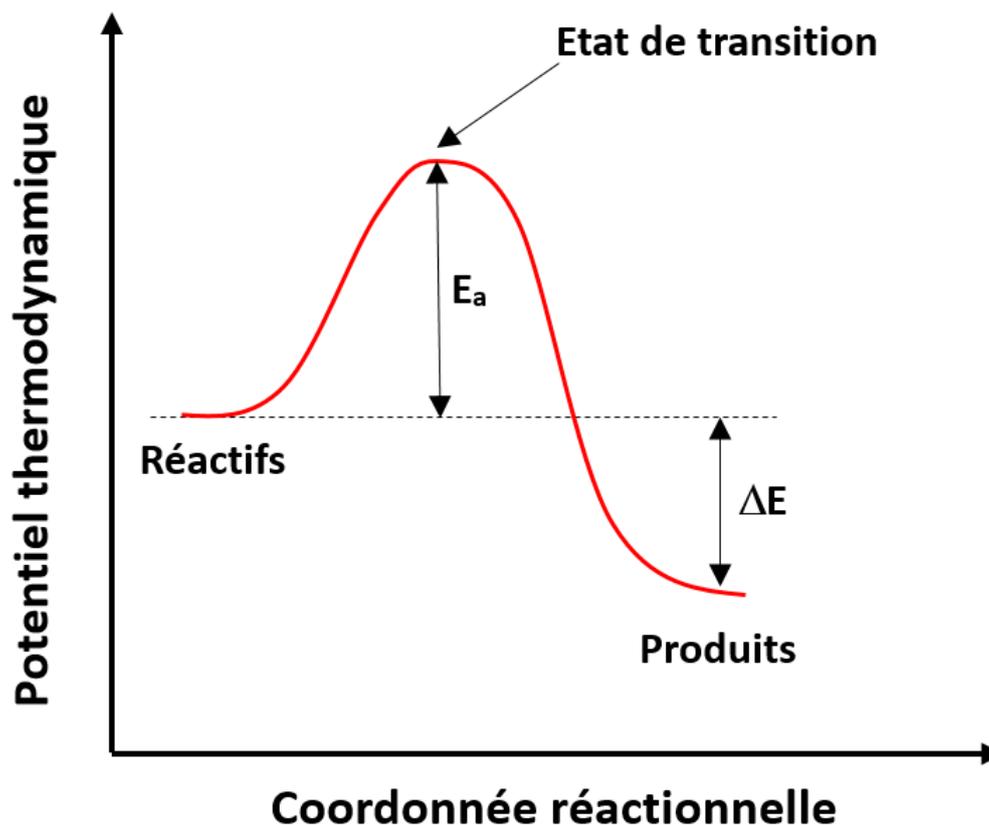


Figure IV.2.1 – Diagramme de potentiel thermodynamique pour une réaction à une étape.

Cette figure représente la différence d'énergie entre les réactifs, l'état intermédiaire et les produits, obtenus au cours de la dégradation. La différence d'énergie entre les réactifs et l'état de transition est appelée l'énergie d'activation. L'énergie d'activation est la hauteur de la barrière énergétique de la réaction, c'est l'énergie qu'il faut fournir au système pour déclencher la réaction. Une réaction avec une énergie d'activation plus élevée sera plus lente. L'état de transition est le point d'énergie maximale sur le diagramme. Parce qu'il possède une énergie élevée, l'état de transition est très réactif et a une durée de vie très courte. La différence d'énergie  $\Delta E$  entre le réactif et les produits détermine si la réaction est exothermique ou endothermique. Une réaction est exothermique si l'énergie des produits est inférieure à l'énergie des réactifs. Une réaction est endothermique, lorsque l'énergie des produits est supérieure à l'énergie des réactifs.

La connaissance de ces deux énergies est précieuse pour la détermination des mécanismes réactionnels. Cependant, la détermination de ces énergies est complexe. Par exemple dans le cas des réactions impliquant des ruptures de liaisons, l'énergie dépend non seulement du type d'atomes formant la liaison, mais aussi des atomes avoisinants et de la configuration des molécules portant la liaison. On trouve des ouvrages dans la littérature qui répertorient les énergies de réaction qui correspondent au  $\Delta E$ , tel que celui de Luo Yu-Ran [21] (Figure IV.2.2). Dans cet ouvrage, l'auteur rassemble des valeurs d'énergies de liaisons provenant de différentes études et déterminées en utilisant différentes méthodes. Ainsi, pour une liaison donnée, plusieurs valeurs d'énergie de rupture de liaison sont proposées. Dans certains cas, l'auteur recommande d'utiliser en priorité une des valeurs.

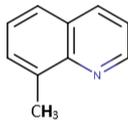
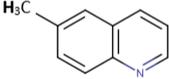
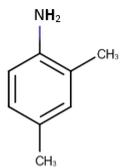
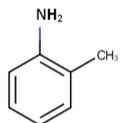
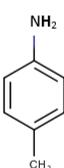
Formule chimique	Nom	Liaison rompue	Energie de dissociation de liaison (kJ/mol)	Valeur recommandée par l'auteur
$H_2C=CH-H$	Ethylène	C-H	465.3±3.3	Oui
$CH_3CH=CH-H$	Propène	C-H	464.8	Oui
$CH_2=CH-CH_2-H$	Propène	C-H	368.6±2.9	Oui
$C_6H_5-H$	Benzène	C-H	474±8	Oui
$C_6H_5-CH_2-H$	Toluène	C-H	370.3±6.3	Oui
$C_6H_5-CH_2-CH_3$	Ethylbenzene	C-H	357.3±6.3	Oui
$(CH_3)_2CHOH$	Propan-2-ol	C-H	380.7±4.2	Oui
$C_6H_5-N(CH_2CH_3)_2$	Phényldiethylamine	C-H	383.3±4.2	Non
$C_6H_5-N(CH_3)_2$	N,N-dimethylaniline	C-H	383.7±5.4	Non
	8-méthylquinoline	C-H	377.8	Non
	6-méthylquinoline	C-H	371.0	Non
$CH_2=CH_2$	Éthylène	C=C	728.4±6.3	Non
$(E)-CH_3-CH=CHCH_3$	(E)-2-butene	C-C	425.1±8.4	Nom
$(Z)-CH_3-CH=CHCH_3$	(Z)-2-butene	C-C	429.3±8.4	Non
$C_6H_5-CH_2-CH_3$	Ethylbenzene	C-C	319.7±7.1	Oui
$CH_3-C_6H_5$	Méthylbenzene	C-C	426.8±4.2	Non
$C_2H_5-C_6H_5$	Ethylbenzene	C-C	419.2±4.2	Non
$CH_3-CH(CH_3)C_6H_5$	Iso-propylbenzene	C-C	312.1±6.3	Oui
$C_6H_5-CH_2C_6H_5$	Diphénylmethane	C-C	378.2±8.4	Non
$NH_2CH_2-CH_2OH$	2-aminoethan-1-ol	C-C	335.6±10.5	Non
$CH_3-CH_2NH_2$	Éthylamine	C-C	346.0±9.6	
$CH_3O-H$	Méthanol	O-H	436.0±3.8	Oui
$C_2H_5O-H$	Ethanol	O-H	437.6±3.3	Oui
$tC_4H_9O-H$	Tert-butyl alcool	O-H	444.9±2.8	Oui
$HO-C_2H_5$	Ethanol	C-O	393.3±2.9	Non
$HO-iC_3H_7$	2-propanol	C-O	400.0±4.2	Non
$C_6H_5-NH_2$	Aniline	N-H	385.8	Oui
	2,4-dimethylaniline	N-H	368	Non
	2-methylaniline	N-H	379.0	Non
	4-methylaniline	N-H	371.1	Non
$C_6H_5-NH_2$	Aniline	C-N	431.8±4.2	Non
$CH_3-NHCH_3$	Diéthylamide	C-N	343.9±10.5	Non
$C_2H_5-NHCH_3$	Ethyl méthylamine	C-N	333.9±4.2	Non
$C_6H_5-NHCH_3$	Phényl méthylamine	C-N	420.9±10.5	Non
$C_6H_5-N(CH_3)_2$	phényl diméthylamine	C-N	389.9±10.5	Non
$CH_3-NHC_6H_5$	N-méthylaniline	C-N	298.7±8.4	Non
$CH_3-N(CH_3)C_6H_5$	N,N'-méthylaniline	C-N	296.2	Non
$C_6H_5(CH_3)N-CH_3$	Diméthyl phénylamine	C-N	296.2±8.4	Non

Figure IV.2.2 – Énergie de dissociation des liaisons répertoriées par Yu-Ran [21].

## IV.2.2 Matériels et méthode

Des analyses GC-MS ont été réalisées au Laboratoire d'Étude des Résidus et Contaminants Alimentaires (LABERCA – site Oniris Nantes La Chantrerie). Elles ont été réalisées sur un chromatographe HP6890N couplé à un spectromètre de masse HP5973N. Les conditions d'analyse ainsi que le mode opératoire ont été présentés dans la Partie II.

Avant de lancer une séquence d'analyse d'échantillons, des essais à blanc sont réalisés. Pour éviter une contamination d'un échantillon à l'autre dans la colonne, un essai à blanc est également systématiquement réalisé entre deux passages d'échantillon. L'analyse a été réalisée dans deux solvants, d'abord dans du dichlorométhane, ensuite dans l'eau. Les deux ont été comparés en terme de nombre de produits identifiés.

## IV.2.3 Analyse des produits de dégradation des résines

La phase aqueuse obtenue après l'hydrolyse à  $360^{\circ}\text{C}$  pendant 60 *min* du composite CPP3 a été analysée par GC-MC. Les Figure IV.2.3 et Figure IV.2.4 représentent les chromatogrammes obtenus respectivement par analyse dans le dichlorométhane et dans l'eau.

Il est important de mentionner la façon dont l'identification des molécules est effectuée, à l'issue de chaque analyse, la chromatographie en phase gazeuse permet de séparer des molécules en fonction de leur temps de rétention. Le spectre de masse permet d'obtenir des informations sur les masses des fragments. Ces informations permettent d'identifier les molécules en utilisant une base de données qui répertorie les molécules dont les temps de rétention et le spectre sont connus. Ce travail de comparaison est très souvent réalisé par des logiciels. Ne peuvent donc être identifiées à l'aide de ces bases de données que des molécules déjà répertoriées. De plus, la plupart du temps, il existe plusieurs molécules possédant des temps de rétentions et des spectres de masse proches. C'est donc la connaissance de la composition initiale de la résine qui permet d'effectuer une analyse plus poussée indispensable à l'identification des molécules les plus probables.

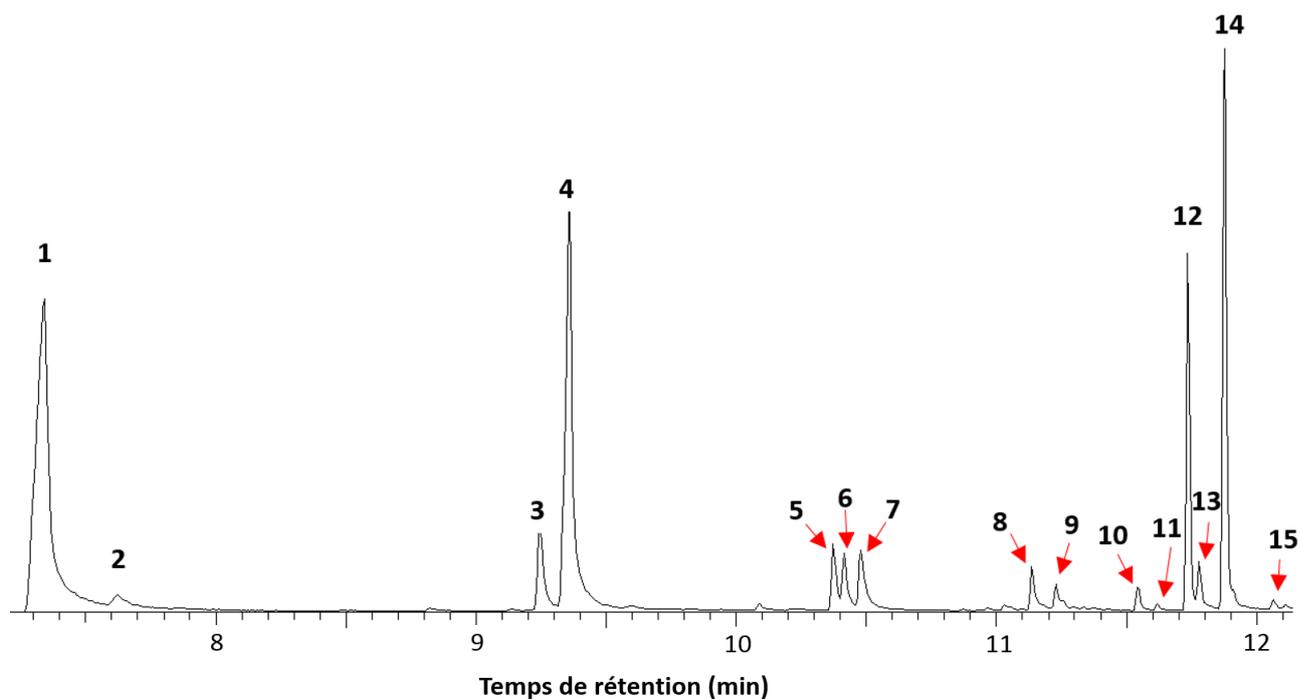


Figure IV.2.3 – Chromatogramme des produits de la phase organique extraite dans le dichlorométhane.

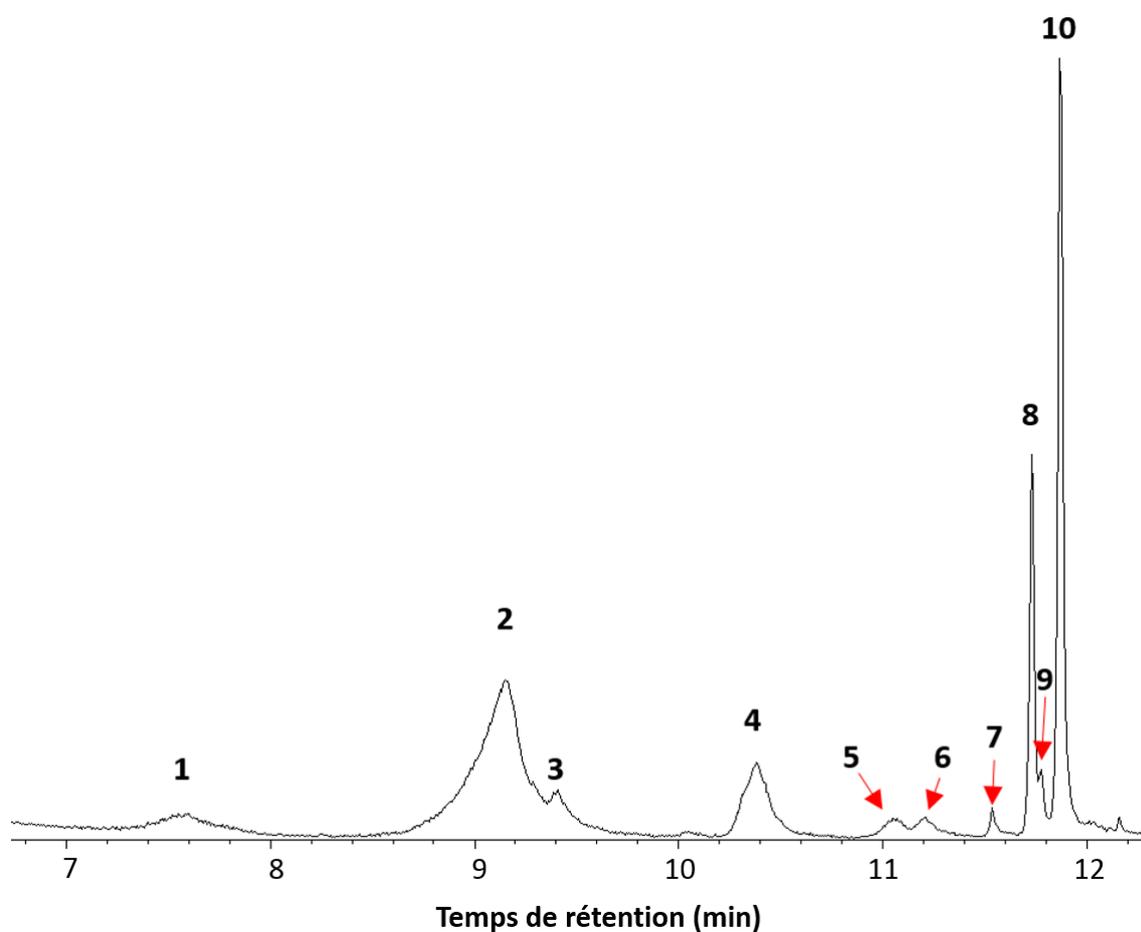


Figure IV.2.4 – Chromatogramme de la phase organique diluée dans l'eau.

L'analyse des Figure IV.2.3 et Figure IV.2.4, montre que les spectres sont voisins.

Les composés identifiés dans les deux cas sont présentés dans les tableaux IV.2.5 et IV.2.6. La similitude se confirme lorsqu'on observe les produits formés. Tous les composés identifiés dans l'eau sont également retrouvés dans le dichlorométhane. Ce sont des molécules de faible poids moléculaire (93 à 163 *g/mol*), majoritairement des dérivés de l'aniline. Sont également retrouvés des aminés cycliques tels que la quinoléine. Il existe cependant, quelques différences entre les spectres et dans les produits formés. En effet, on retrouve un plus grand nombre de produits dans le dichlorométhane. Des composés tels que le phénol, l'indole et la méthylquinoléine ne sont pas retrouvés dans l'eau. Aucune explication n'a pour l'instant été trouvée à ces différences.

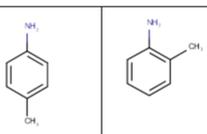
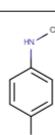
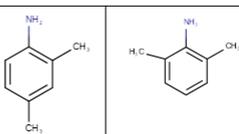
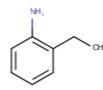
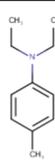
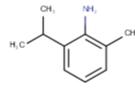
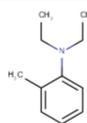
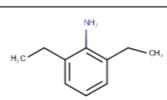
Pic	Temps de rétention (min)	Composés	Structures moléculaires	Masse molaire (g/mol)
1	7,342	Aniline		93
2	7,624	Phénol		94
3	9,242	N-méthylaniline		107
4	9,361	p-aminotoluène ; O-toluidine		107
5	10,373	N-éthylaniline		121
6	10,417	N,4-diméthylaniline		121
7	10,479	2,4-diméthylaniline ; 2,6-diméthylaniline		121
8	11,135	Quinoléine		129
9	11,229	2-éthylaniline		121
10	11,542	N,N-diéthyl-p-toluidine		163
11	11,617	Indole		117
12	11,735	2-Isopropyl-6-méthylaniline		149
13	11,779	N,N-diéthyl-O-toluidine		163
14	11,879	2,6-diéthylaniline		149
15	12,066	8-méthylquinoléine		143

Figure IV.2.5 – Produits d'hydrolyse du composite CPP3 identifiés dans la phase organique extraite dans du dichlorométhane.

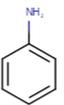
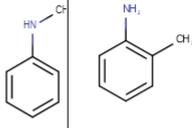
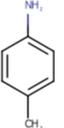
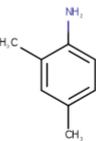
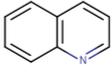
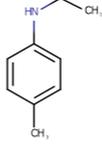
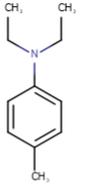
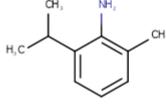
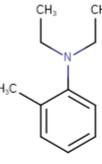
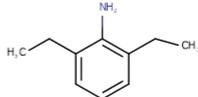
Pic	Temps de rétention (min)	Composé	Structure moléculaire	Masse molaire (g/mol)
1	7,582	Aniline		93
2	9,156	N-methylaniline ; O-toluidine		107
3	9,413	p-aminotoluene		107
4	10,394	2,4-dimethylaniline		121
5	11,056	Quinoléine		129
6	11,2	N-ethyl-p-toluidine		135
7	11,537	N,N-diethyl-p-toluidine		163
8	11,731	2-isopropyl-6-methylaniline		149
9	11,775	N,N-diethyl-O-toluidine		163
10	11,868	2,6-diethylaniline		149

Figure IV.2.6 – Produits d'hydrolyse du composite CPP3 identifiés dans la phase organique diluée dans l'eau.

Nous avons cherché dans un premier temps, à savoir si les composés identifiés pouvaient poser un risque pour la sécurité des personnes. Le CNRS a publié une mise à jour au 10 août 2015 de la liste des substances chimiques cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction selon les critères de CLP [123]. D'après cette liste, tous les produits identifiés

présentent des risques pour la sécurité et la santé des personnes. Il sera donc nécessaire de prendre les dispositions adéquates pour la manipulation de ces produits, afin d'assurer la sécurité des personnes.

Cette étape d'analyse de la composition de la phase aqueuse nous a permis d'identifier certains produits de réaction. Les mécanismes réactionnels qui conduisent à la formation de ces produits vont maintenant être étudiés.

## IV.2.4 Mécanismes de dégradation de la résine CPP3

Comme nous l'avons mentionné dans l'étude bibliographique en Partie I, sous l'effet de la température et en présence d'eau, les résines peuvent se décomposer soit par des réactions ioniques, soit par des réactions radicalaires, ou par une combinaison de ces deux types de réactions. Nous avons également vu que, lorsque l'eau est chauffée à haute température, sa constante de dissociation augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'on approche du point critique (cf Partie I). Par conséquent, la réaction de dissociation de l'eau est efficace, conduisant ainsi à une concentration plus élevée en ions hydroxyles. Ces ions sont susceptibles de réagir avec le réseau polymère.

Les réactions radicalaires, quant à elles, sont favorisées par la température.

Afin de déterminer le type de réactions impliquées dans la dégradation de la résine époxyde CPP3, nous nous sommes basés à la fois sur les observations faites, dans la Partie II concernant l'étude de la granulométrie, dans la Partie III concernant l'étude du transfert de chaleur ainsi que de la littérature.

Lors de l'étude de l'influence de la granulométrie (cf Partie II), nous avons fait des observations qui semblent aller dans le sens des réactions radicalaires. En effet, nous avons observé que le « coeur » de la résine se dégrade beaucoup plus vite que le « bord » de la résine. Ce phénomène est très prononcé, car, dans certaines conditions, tandis que le « coeur » de la résine est complètement dégradé, le bord l'est très peu. Nous savons grâce à l'étude de la cinétique de diffusion de l'eau (cf Annexe F) que l'eau diffuse en très faible quantité dans le réseau polymère (environ 2,8% de la masse de la résine). Du point de vue purement chimique, on peut penser que, si les ions hydroxyles, issus de la dissociation de l'eau, étaient fortement impliqués dans les réactions de décompositions, le bord de la résine subirait logiquement une dégradation plus importante que le « coeur » de la résine, car les ions  $\text{OH}^-$  sont beaucoup plus abondants au « bord » de la résine en contact avec l'eau. Toutefois, comme nous l'avons vu dans la Partie III, l'eau a également un effet thermique qui explique ce phénomène.

De plus, les produits de décomposition observés sont similaires à ceux observés dans la littérature dans le cas des réactions de pyrolyse de résines époxydes [13, 96, 106, 124].

Nous avons donc opté pour des mécanismes de dégradation radicalaires. Toutefois, en l'état actuel de nos connaissances, l'existence de réactions ioniques ne peut pas être

formellement exclue.

Les réactions radicalaires sont des réactions dont le mécanisme implique l'homolyse d'une liaison covalente. Cette rupture donne naissance à des intermédiaires réactionnels possédant un électron non apparié que l'on nomme radicaux ou radicaux libres.

Les radicaux sont des espèces possédant des niveaux d'énergie élevés (Figure IV.2.7). La plupart d'entre eux ne sont pas stables. Ils sont donc très réactifs et ne subsistent pas longtemps. Lorsque ceux-ci rencontrent d'autres molécules, ils réagissent en appariant leur électron célibataire. Une espèce radicalaire peut ainsi enlever un hydrogène à un atome voisin, c'est ce qu'on appelle un transfert d'hydrogène. On verra par la suite d'où peuvent provenir les hydrogènes. Cet arrachement d'hydrogène génère à son tour un nouveau radical, c'est le phénomène de propagation. Le radical peut également réagir avec un autre radical pour former une nouvelle espèce non radicalaire, cette étape est appelée « terminaison ». Les mécanismes radicalaires présentent donc généralement trois étapes principales :

- une étape d'initiation (formation du radical initial),
- une étape de propagation,
- une étape de terminaison.

Les deux dernières étapes se produisent simultanément.

La rupture d'une liaison covalente nécessite une certaine quantité d'énergie, c'est donc une réaction endothermique. Dans notre cas, cette énergie est fournie par chauffage. Lorsque les atomes se combinent pour constituer une molécule, la formation de la liaison covalente dégage de l'énergie, car l'enthalpie des molécules est inférieure à celle des atomes isolés (cf Figure IV.2.7). Cette réaction est donc exothermique. La liste des énergies de dissociation de différentes liaisons covalentes est présentée dans la Figure IV.2.2 .

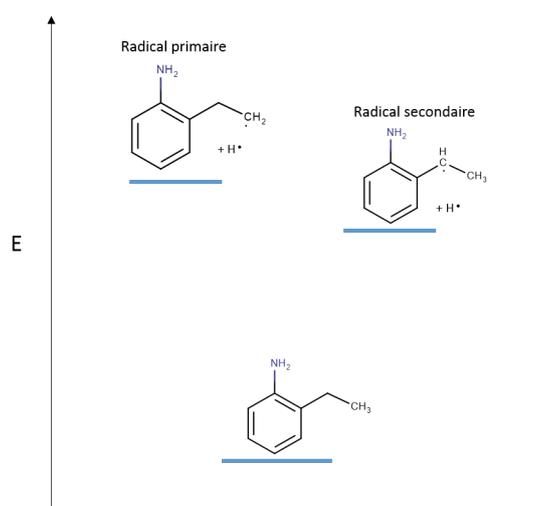


Figure IV.2.7 – Profil énergétique des espèces radicalaires.

### IV.2.4.1 Étapes de la dégradation

Pour donner une vision macromoléculaire des étapes de la dégradation, nous allons reprendre l'idée de Chase Knight [22] qui fait une analogie entre la dégradation de la résine et le processus de dégradation des gels.

Le processus de dégradation des gels est présenté sur dans la Figure IV.2.8. Dans la première étape, le réseau de polymère réticulé est représenté avant dégradation ( $t = 0$ ). La deuxième étape représente le début d'une rupture aléatoire de liaisons. À ce stade, la rupture des liaisons n'est pas encore suffisante pour libérer une quantité importante de chaînes polymères du réseau. La troisième étape est celle où les fragments commencent à se détacher du réseau, jusqu'à ce que le point de « dégel » soit atteint.

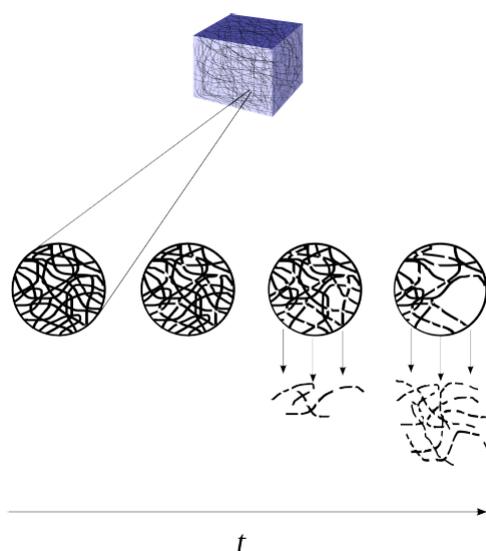


Figure IV.2.8 – Vision macroscopique de la dégradation [22].

Pour avoir une vision de la dégradation à l'échelle moléculaire, nous allons étudier les mécanismes réactionnels conduisant à la formation des composés identifiés.

#### IV.2.4.1.1 Étapes préliminaires

Avant toute chose, il est nécessaire de connaître l'état initial de la résine. La résine non polymérisée (figure IV.2.9) subit un processus de cuisson initial. La résine ayant subi le processus de cuisson est relativement polymérisée, en général de l'ordre de 95%. En outre, le processus de polymérisation se poursuit lorsque la résine est de nouveau chauffée au cours du procédé d'hydrolyse [125]. Bien que la polymérisation de la résine ne puisse jamais être totale, la résine subit une dégradation bien polymérisée.

Les figures IV.2.9 et IV.2.10 présentent respectivement la structure chimique de la résine avant et après le processus de cuisson.

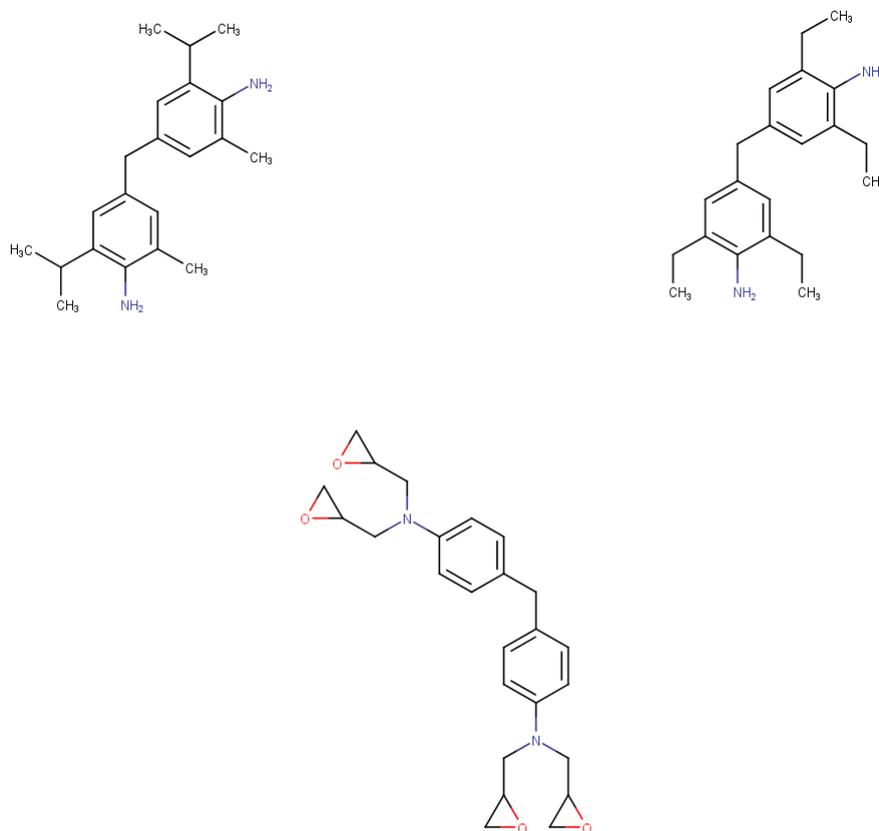


Figure IV.2.9 – Composition initiale de la résine non polymérisée.

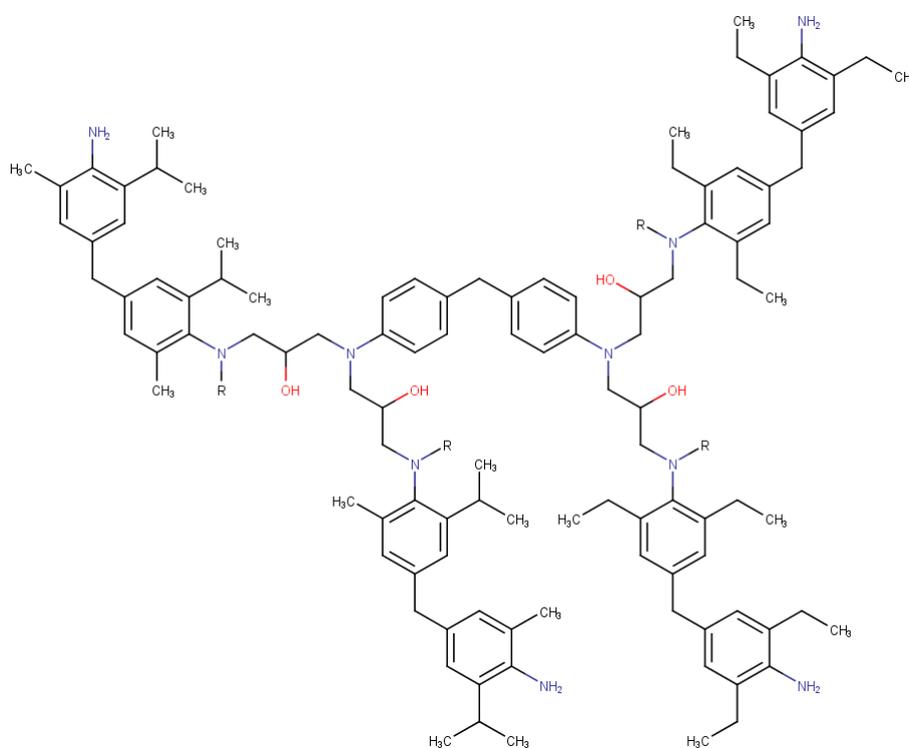


Figure IV.2.10 – Représentation de la structure chimique de la résine polymérisée.

Afin de simplifier l'étude des mécanismes réactionnels, la structure chimique de la résine a été découpée en fragments élémentaires (figure IV.2.12). Plusieurs représentations

simplifiées sont présentées dans la figure IV.2.12.

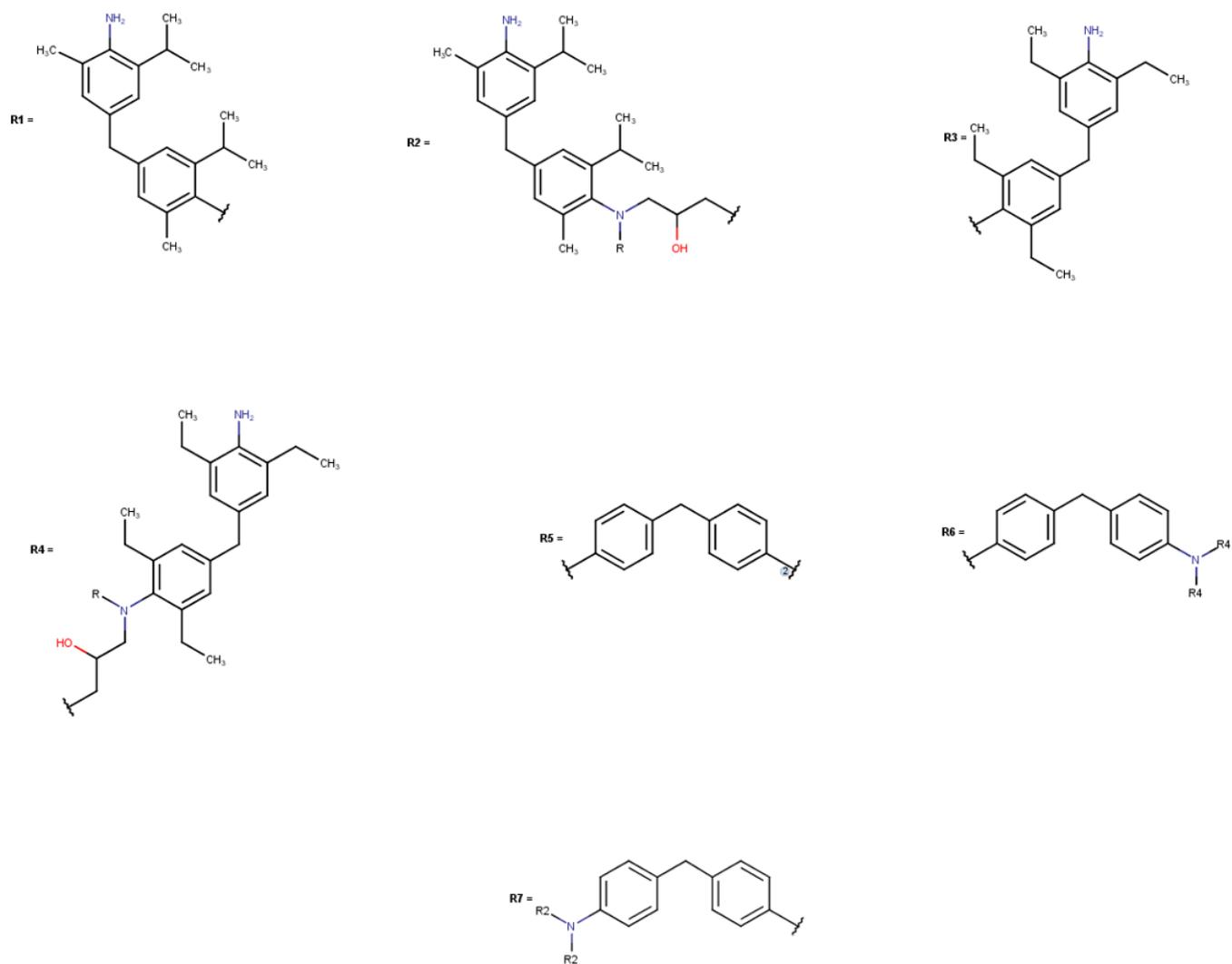


Figure IV.2.11 – Représentation des différents fragments de la résine.

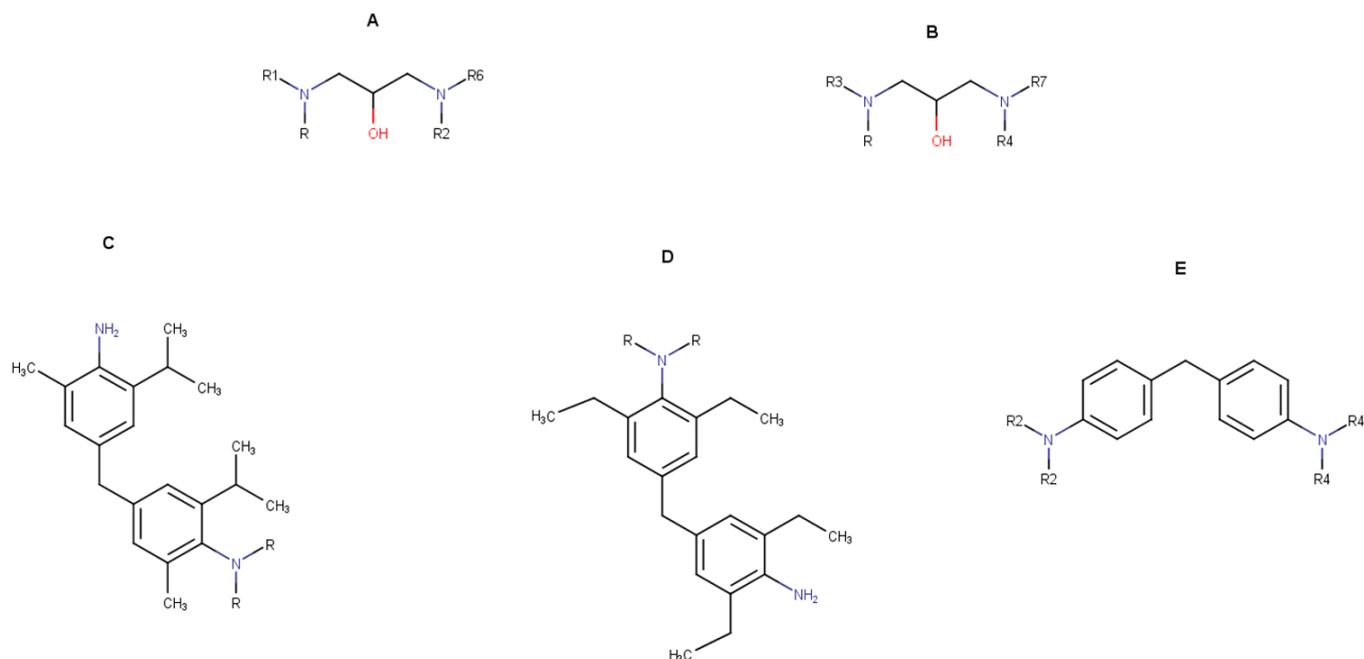


Figure IV.2.12 – Représentations simplifiées de la structure chimique de la résine.

Lors de l'étude de la cinétique de diffusion de l'eau dans la résine (Annexe F), nous avons vu que le temps de diffusion est très faible par rapport au temps de dégradation. Nous en avons conclu qu'au moment où la dégradation se produit, l'eau a fini sa diffusion, elle est donc présente en concentration constante à une valeur proche de la saturation. Nous avons également présenté dans la Partie I les travaux de Verdu [12] qui décrit le processus de dégradation des résines à basse température. Ces éléments nous permettent de penser que la première étape du processus de dégradation est l'infiltration d'eau dans le réseau polymère. L'eau est présente sous deux formes :

- sous forme liée, en établissant des liaisons hydrogène avec la résine,
- sous forme libre, en s'infiltrant dans des cavités présentes dans la structure de la résine.

Nous proposons en Figure IV.2.13 une illustration des liaisons hydrogènes établies d'abord entre les chaînes polymères au sein de la résine puis entre les molécules d'eau et la résine.

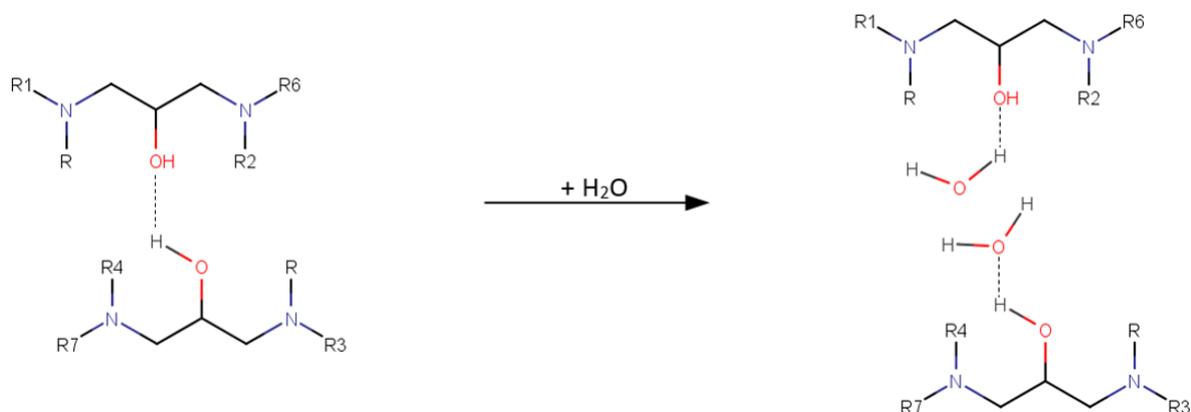


Figure IV.2.13 – Formation des liaisons hydrogène dans le réseau polymère.

La seconde grande étape du processus de dégradation est la réaction de déshydratation (figure IV.2.14). Celle-ci se produit par élimination de la fonction hydroxyle. L'un des premiers auteurs à avoir proposé cette étape pour la dégradation thermique des résines époxydes est Lee [124]. De nombreux autres auteurs ont proposé cette étape comme étape préliminaire de la dégradation de la résine [13, 18, 106, 125–128].

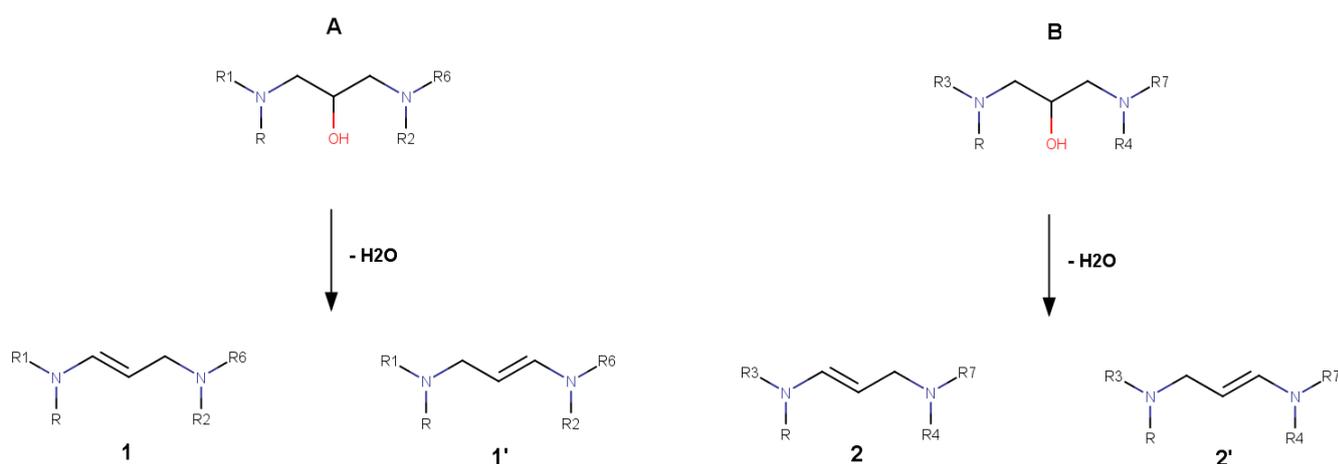


Figure IV.2.14 – Réaction de déshydratation de la résine CPP3.

Au cours de ces deux premières étapes, le processus de dégradation est entamé, mais la structure du réseau polymère reste encore inchangée. À ce stade, on est donc à l'étape 1 du processus décrit par Knight [22] en figure IV.2.8.

#### IV.2.4.1.2 Décomposition de la résine

L'étape suivante est donc celle de la décomposition de la résine, correspondant aux étapes 2 et 3 du processus décrit Figure IV.2.8. Il est important de noter que, dans la littérature, tous les auteurs ne s'accordent pas sur l'ordre d'occurrence des étapes de déshydratation et de décomposition de la résine. Certains suggèrent que ces étapes se produisent simultanément. Toutefois, dans notre étude, nous considérons qu'elles sont successives.

Pour qu'une résine époxyde se décompose sous l'effet de la température, il faut qu'un évènement déclenche la dégradation. Cet évènement en question est une rupture initiale d'une des liaisons du réseau polymère.

Sur la figure IV.2.15, sont représentées les énergies de dissociation liaisons (cf Figure IV.2.2) du composé 1, issu de la déshydratation du fragment A.

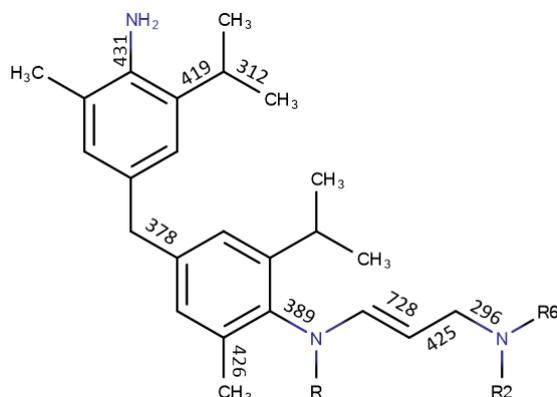


Figure IV.2.15 – Énergies de dissociation des liaisons du composé 1, issu de la déshydratation du fragment A [21].

L'idéal pour l'interprétation, serait de connaître les énergies d'activation qui pilotent la cinétique des réactions, mais celles-ci ne sont pas disponibles dans la littérature. Si on fait l'hypothèse que celles-ci sont toutes égales, alors ces énergies de liaisons sont suffisantes pour notre étude.

La liaison  $C_6H_5 - N$  est celle possédant l'énergie de dissociation de liaison la plus grande. En effet, dans les groupements arylamines, les déplacements d'électrons se produisent au sein de la structure. Ces déplacements d'électrons sont possibles, car l'effet inductif négatif de l'atome d'azote s'équilibre avec l'effet mésomère positif qui tend à déplacer des électrons dans le noyau benzénique. L'effet est tel que la densité électronique de la liaison  $C_6H_5 - N$  augmente, entraînant ainsi une augmentation de la force de liaison ( $431 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). La liaison  $C_6H_5 - C$  est également stabilisée par le cycle aromatique, mais l'effet électronégatif du carbone est plus faible que celui de l'azote, ce qui explique une énergie de liaison un peu plus faible ( $426 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). La liaison C-C en position  $\alpha$  de la double liaison présente également une énergie de liaison élevée ( $425 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), cette valeur s'explique par l'effet stabilisateur de la double liaison. On s'attend donc à ce que ces liaisons soient les dernières à être rompues.

L'énergie de dissociation des autres liaisons est plus faible que les trois précédentes. En particulier, la liaison présentant l'énergie de liaison la plus faible du système est la liaison C - N ( $296 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) en position  $\beta$  de la double liaison. Elle présente une énergie de dissociation de liaison nettement inférieure aux autres. Par conséquent, on peut dire que la déshydratation crée un site privilégié d'initiation de la réaction de décomposition. On peut ainsi qualifier de liaison forte les liaisons  $C_6H_5 - N$  et  $C_6H_5 - C$ , et de liaison faible

la liaison C-N en position  $\beta$ . Les autres liaisons C-C pouvant être qualifiées de liaisons d'énergie intermédiaire.

La rupture initiale de liaison permettant le déclenchement de la décomposition de la résine se produit donc au niveau de liaison N – CH<sub>2</sub> = CH [13, 18, 96, 106, 124].

La formation de tous les produits identifiés à l'exception de la quinoléine et de l'indole peut s'expliquer par une suite de rupture de liaison suivie d'une étape de transfert d'hydrogène. L'observation de ces produits montre que, même si la liaison C– apparaît être la plus forte, celle-ci est systématiquement rompue, contrairement à la liaison C – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> qui apparaît pourtant moins forte. Ceci s'explique probablement par la présence du substituant N en para, qui possède un doublet d'électrons libres. Ce doublet par mésomérie, va stabiliser la liaison C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – N et par la même opération déstabiliser la liaison C – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

La Figure IV.2.16 représente une proposition de mécanisme de formation de la quinoléine et de l'indole, par décomposition du composé 1 issu de la déshydratation du fragment A. Ce mécanisme a été établi en se basant sur les mécanismes proposés dans la littérature. Il est important de noter qu'à chaque étape du mécanisme, plusieurs réactions sont possibles. Nous ne mentionnons ici que celle permettant d'aboutir aux composés finaux identifiés dans la phase organique soluble dans l'eau. La première liaison rompue est la liaison N – CH<sub>2</sub> = CH. Cette rupture conduit à la formation de radicaux (composé 3). Le composé 3 peut extraire un atome d'hydrogène voisin pour former le composé 4. Le composé 5 peut ensuite être formé par réarrangement allylique du composé 3 [13, 18]. Ce réarrangement permet de justifier une nouvelle rupture de liaison N – CH<sub>2</sub> = CH qui conduit au composé 6. Ce composé est le précurseur des quinoléines et des indoles. En effet, ce composé peut subir une cyclisation [13, 124]. Deux voies de cyclisation sont possibles, comprenant chacune une étape de cyclisation, suivi d'une ou plusieurs étapes de rupture de liaison C-C et de transfert d'hydrogène. La première est celle qui conduit à la formation de la quinoléine et la seconde est celle conduisant à la formation de l'indole [18]. Un mécanisme de formation de la 8-méthylquinoléine est proposé en Figure IV.2.19 sur le même principe.

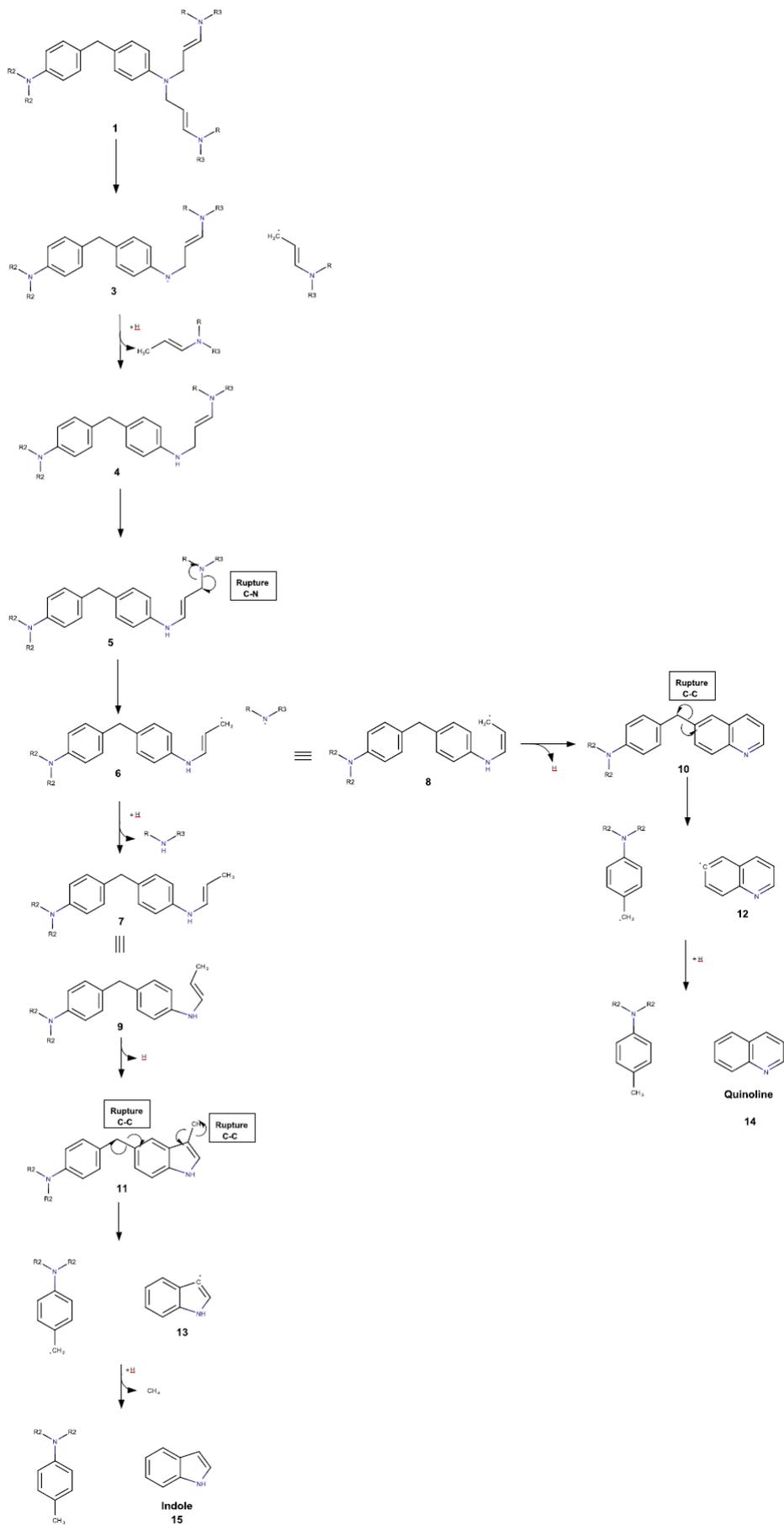


Figure IV.2.16 – Proposition de mécanisme de formation des produits faisant intervenir une étape de réaction intramoléculaire.

Les figures IV.2.17, IV.2.18, IV.2.19 et IV.2.20 représente une proposition de mécanisme de formation des amines secondaires et primaires par décomposition du composé 1 issu de la déshydratation du fragment A. Comme précédemment, la première liaison rompue est la liaison  $N - CH_2 = CH$ . Cette rupture conduit à la formation de radicaux (composé 16) qui peut extraire un atome d'hydrogène pour donner le composé 17. Ce composé présente une liaison  $N - CH_2 = CH$  en position  $\beta$  de la double liaison, la rupture de cette liaison conduit à la formation d'un radical qui par transfert d'hydrogène conduit au composé 20. Une décomposition plus poussée de ce composé par ruptures C-C et transfert d'hydrogène conduit à la formation des composés 27 (N,4-Diméthylaniline) et 28 (N,Méthylaniline) qui sont des amines secondaires. Ces amines secondaires peuvent ensuite conduire par rupture hétérolytique à la formation des amines primaires [18]. Hua et al [18] ont proposé une seconde voie permettant d'expliquer la formation des amines primaires. Cependant, cette voie implique la rupture d'une Liaison C-C en position  $\alpha$  de la double liaison, plutôt que celle de la liaison  $N - CH_2 = CH$ , qui possède pourtant une énergie de dissociation de liaison plus faible. Cette seconde voie si elle existe est sans doute minoritaire.

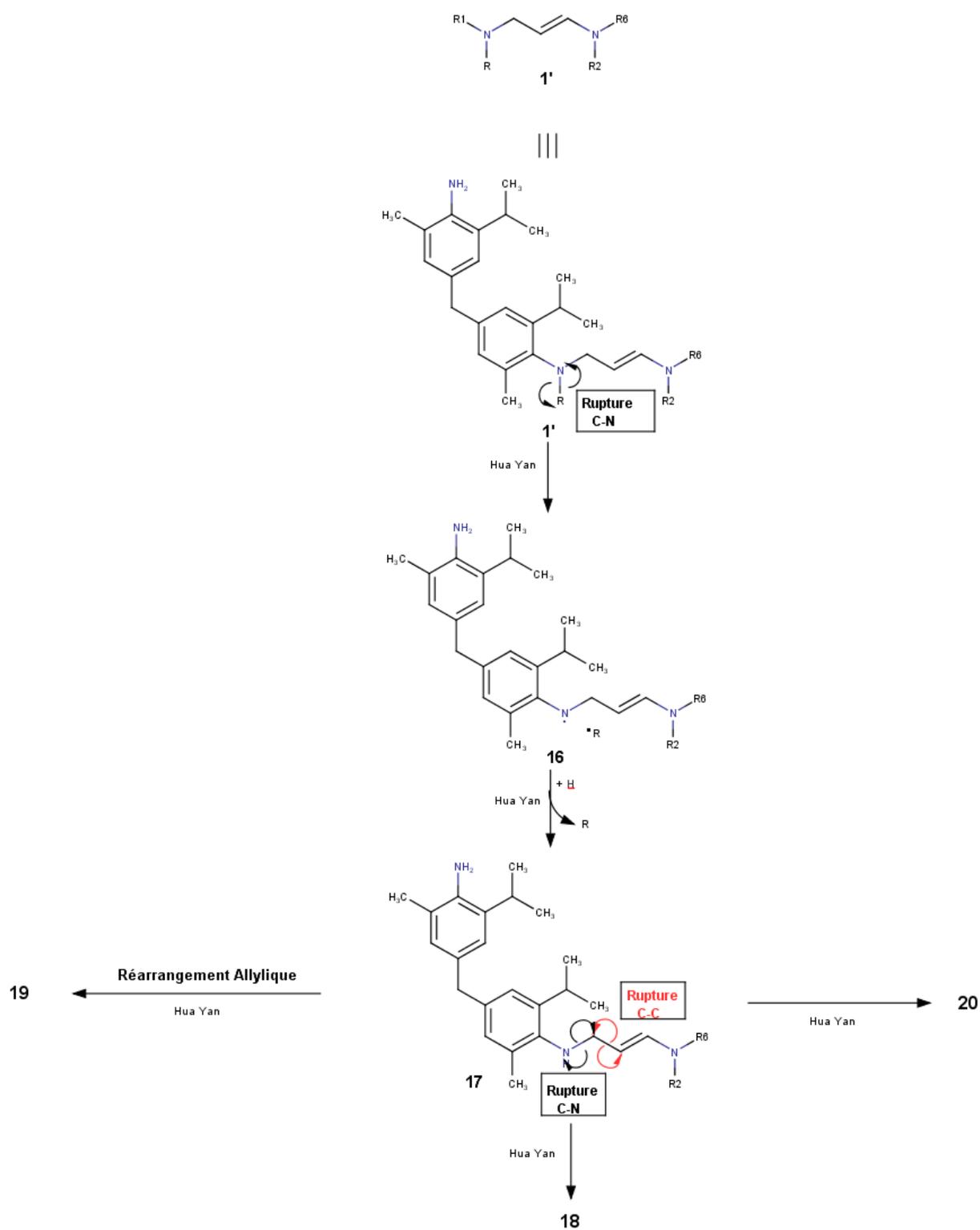


Figure IV.2.17 – Proposition de mécanisme de formation des produits ne faisant intervenir que des ruptures de liaison et des réactions intermoléculaires-partie 1

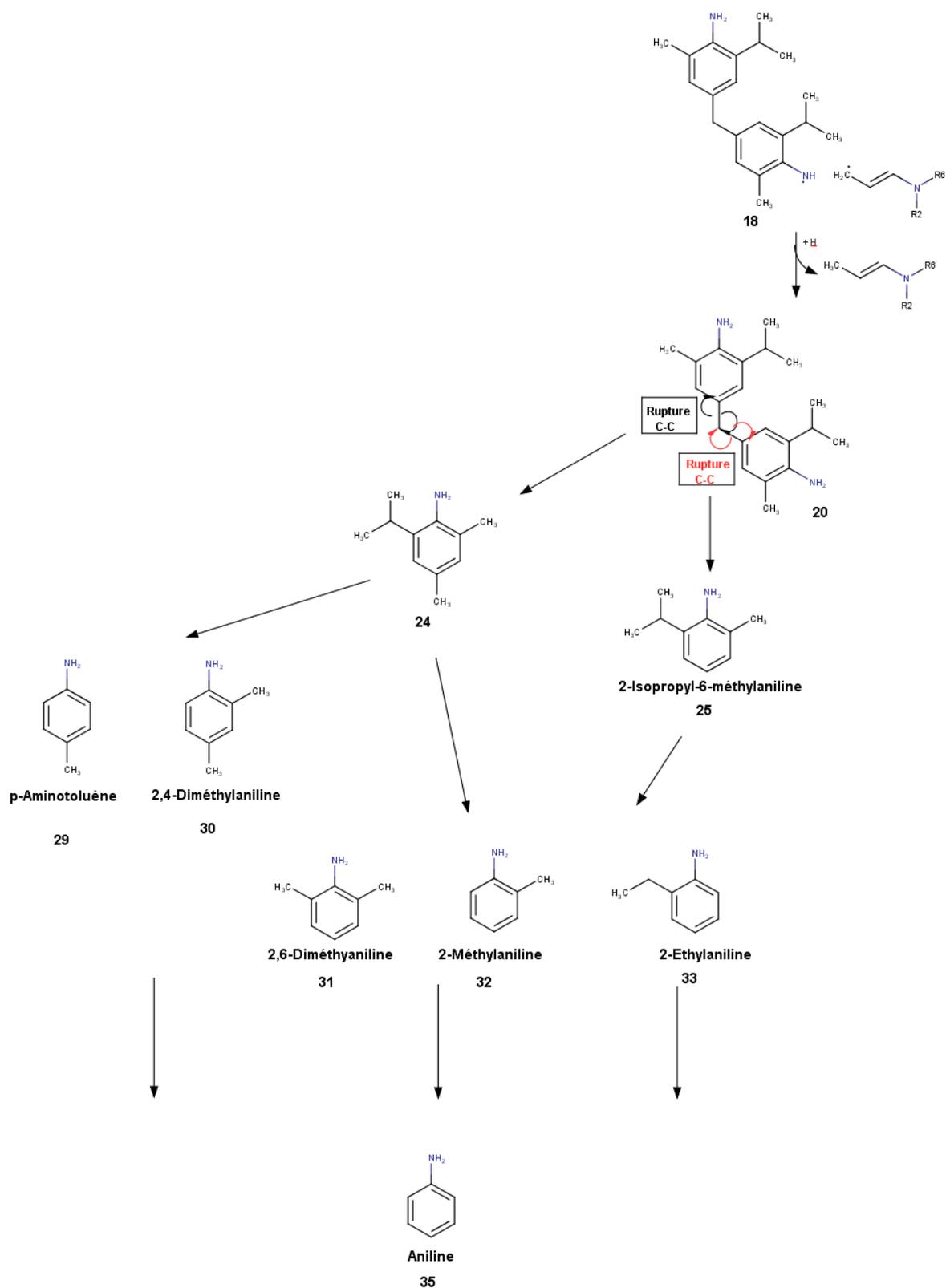


Figure IV.2.18 – Proposition de mécanisme de formation des produits ne faisant intervenir que des ruptures de liaison et des réactions intermoléculaires-partie 2.

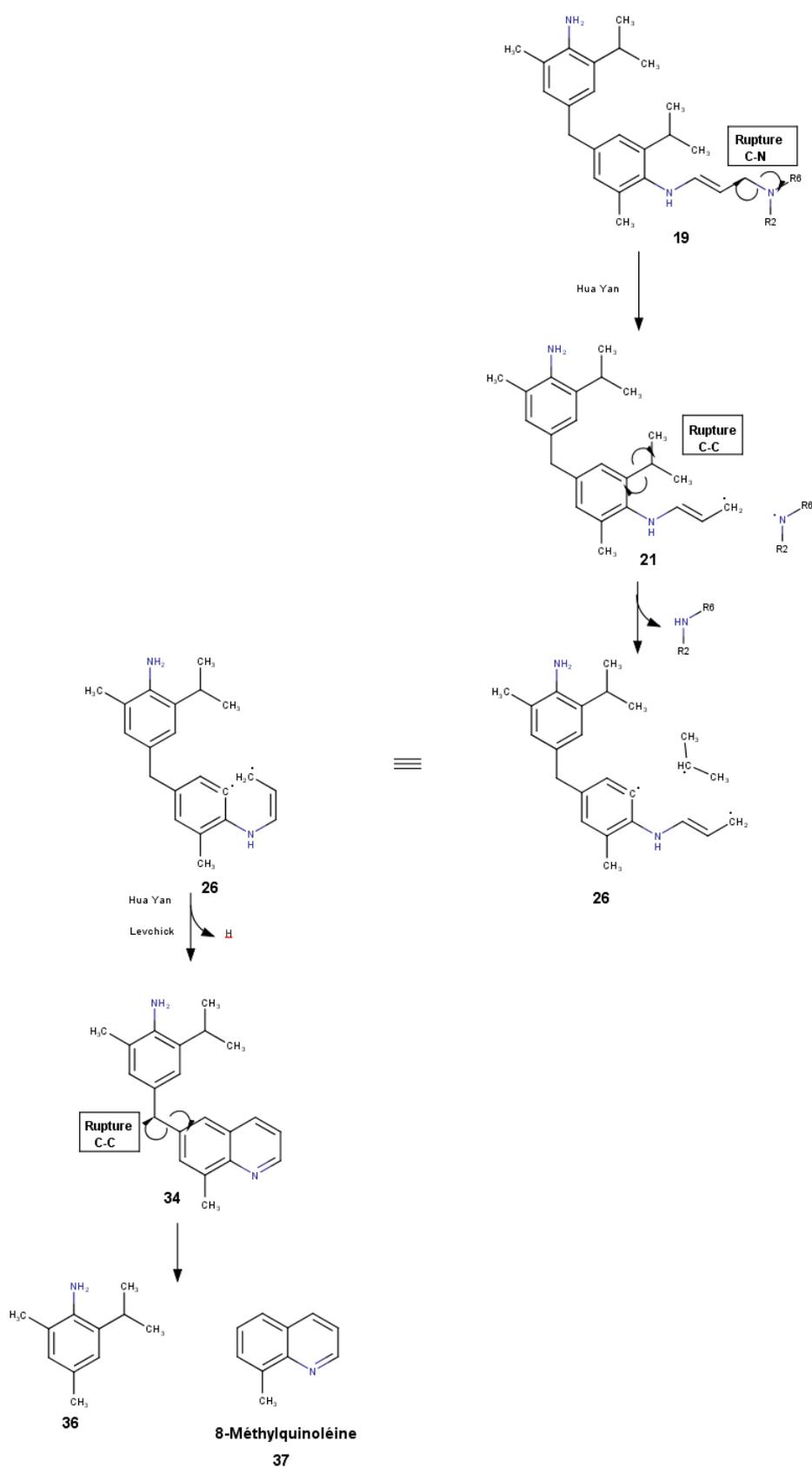


Figure IV.2.19 – Proposition de mécanisme de formation des produits ne faisant intervenir que des ruptures de liaison et des réactions intermoléculaires-partie 3.

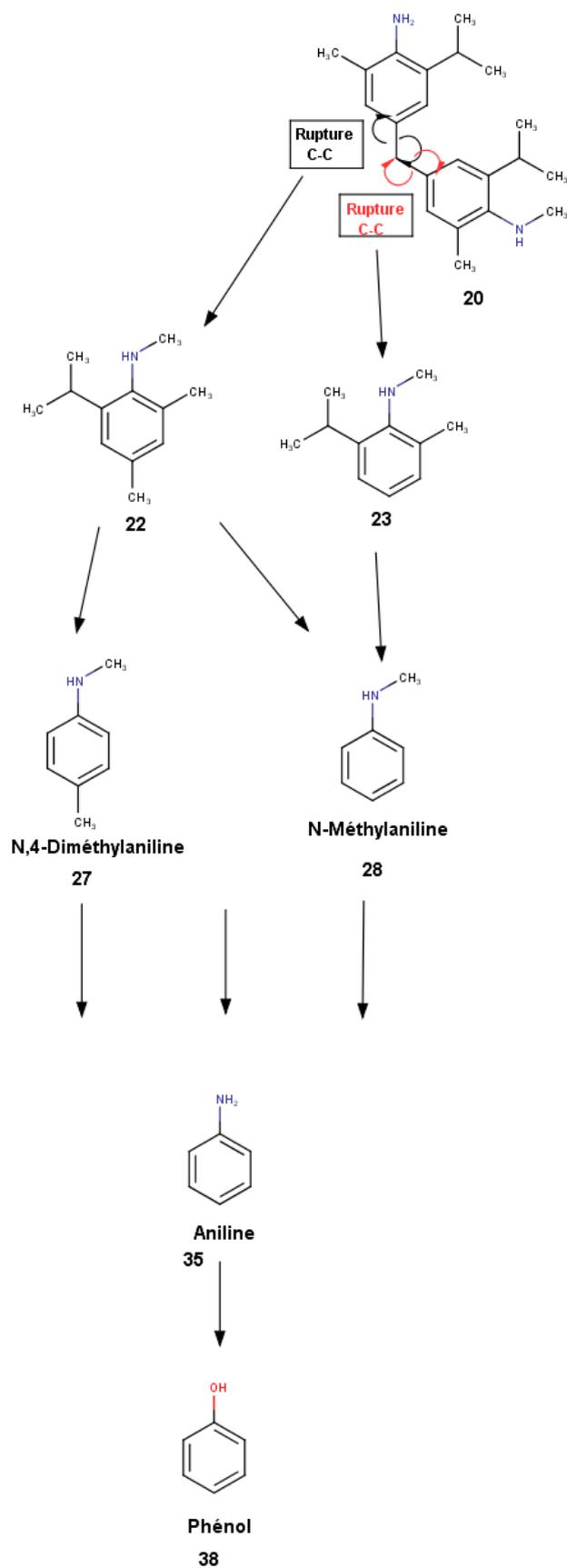


Figure IV.2.20 – Proposition de mécanisme de formation des produits ne faisant intervenir que des ruptures de liaison et des réactions intermoléculaires-partie 4.

Tous les composés identifiés sont des dérivés de l'aniline (composé 35). Tous ces composés sont susceptibles, à la suite de ruptures de liaisons et transfert d'hydrogène, de conduire à la formation d'aniline.

Nous avons identifié la molécule de phénol dans les produits de dégradation. Cette molécule a également été identifiée par El Ghazzaoui [19]. Nous ne savons pour l'instant pas quel mécanisme pourrait conduire à sa formation. Cependant, nous pensons qu'il est issu directement de la réaction de l'aniline avec une ou plusieurs molécules présentes dans le milieu réactionnel. La réaction avec la molécule d'eau est l'hypothèse privilégiée.

La figure IV.2.21 présente l'ensemble des produits observés, organisés en fonction de leur fragment d'origine.

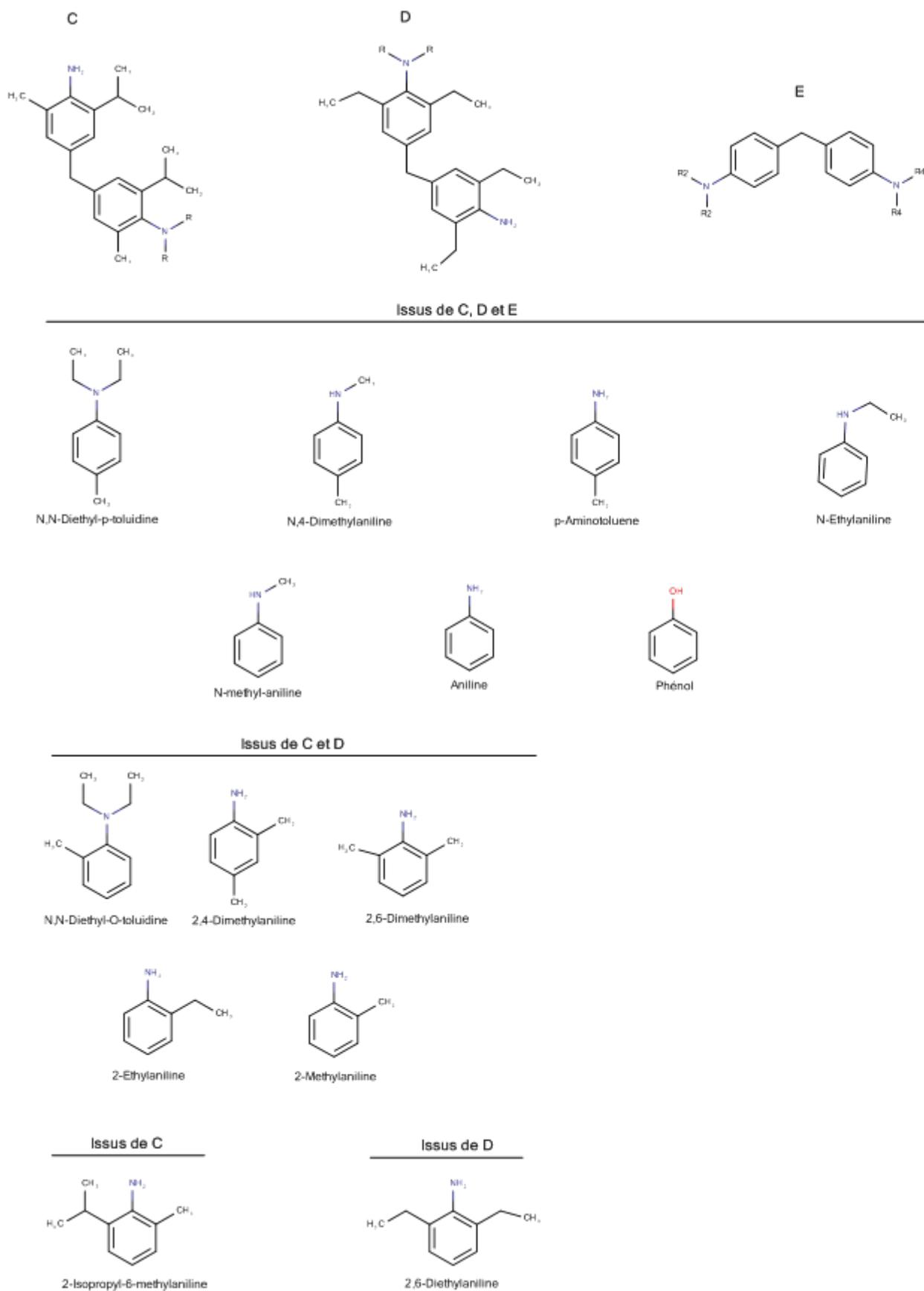


Figure IV.2.21 – Répartitions des produits de dégradation en fonction de leur fragment d'origine.

Nous venons de présenter des propositions de réactions permettant d'expliquer la

formation des produits identifiés par analyse GC-MS dans la phase organique soluble dans l'eau, issue de l'hydrolyse du composite CPP3. Ces réactions peuvent être classées en deux groupes : les réactions endothermiques et les réactions exothermiques. Les réactions endothermiques correspondent aux réactions de rupture de liaisons. Elles concernent dans notre cas les réactions de déshydratation (cf Figure IV.2.14) et les réactions de ruptures de liaisons conduisant à la formation de radicaux tels que la rupture de liaison du composé 2 conduisant à la formation du composé 3 (cf Figure IV.2.16). Les réactions exothermiques quant à elles correspondent aux réactions de formation de liaisons. Ce qui dans notre cas correspond aux réactions de transfert d'hydrogène ou encore aux réactions de cyclisation conduisant à la formation des dérivés de l'indole et de la quinoléine. La formation de liaisons hydrogènes présentée comme étant la première étape de notre processus est également une réaction exothermique. Il existe d'autres réactions exothermiques susceptibles de se produire lors de la décomposition de la résine époxyde. Il s'agit des réactions de recombinaison (cf Figure IV.2.22) au cours desquels des espèces radicalaires réagissent pour former une espèce non radicalaire comme on peut le voir sur la Figure IV.2.22. La réaction de formation du résidu carboné (char) présentée sur la Figure IV.2.23 est également une réaction exothermique.

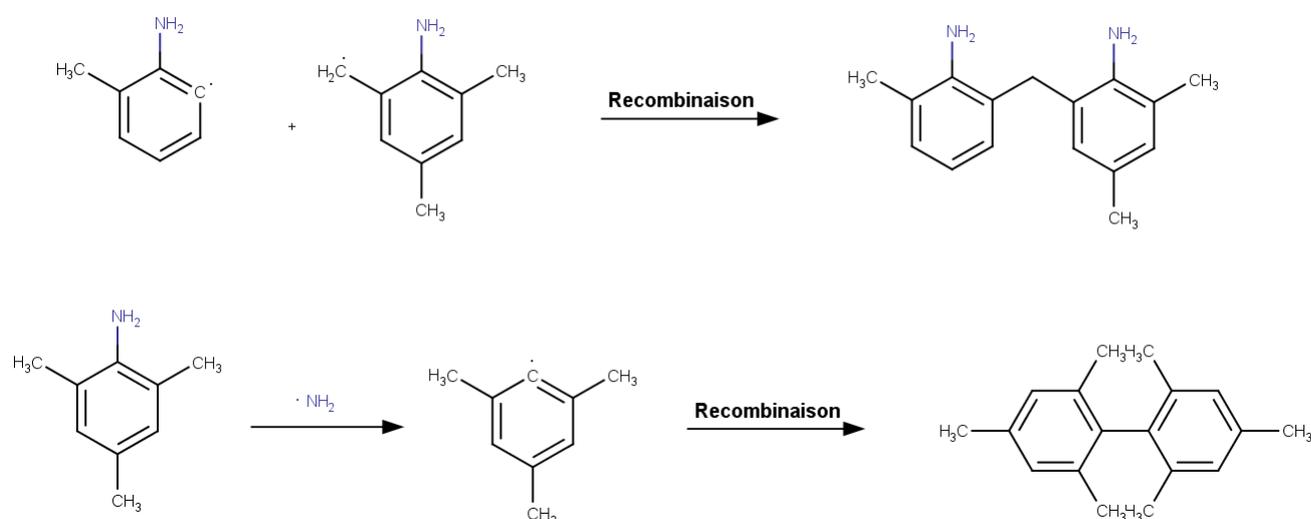


Figure IV.2.22 – Proposition de réactions de recombinaison [23].

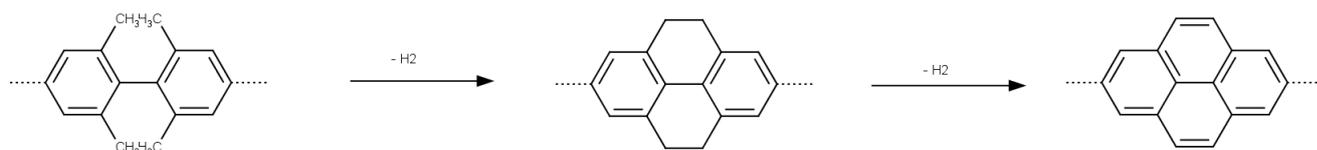


Figure IV.2.23 – Proposition de formation du résidu carboné [23].

On a donc deux types de réactions (endothermique et exothermiques) qui conduisent à la dégradation de la résine. Deux des questions que l'on peut se poser concernent la séquence d'enchaînement de ces deux types de réactions et leur implication dans la dégradation de la résine. D'après les mécanismes réactionnels proposés ici, les deux types de réactions peuvent se produire simultanément. Les deux types de réactions se retrouvent aussi bien dans les étapes préliminaires de la dégradation que dans le processus de décomposition de la résine. Lors de l'étude du transfert de chaleur dans la résine (Partie III), nous avons observé un phénomène exothermique. Nous avons également observé que ce phénomène se produit tout au long de la dégradation.

Les mécanismes réactionnels proposés ici permettent de comprendre la différence de réactivité observée entre le « coeur » et les « frontières » de la résine (cf Partie II). Lors de l'étude du transfert de chaleur (cf Partie III), nous avons montré qu'au cours de la dégradation, le coeur de la résine est plus chaud que les « frontières » exposées à l'eau. L'énergie disponible pour les réactions au « coeur » de la résine est donc plus importante que l'énergie disponible aux « frontières ». Les réactions de décomposition proposées ici sont des réactions radicalaires, qui dépendent de l'énergie fournie au système. Les différentes liaisons possédant des énergies de dissociation différentes, elles ne se rompent pas au même moment. Les réactions de décomposition, notamment les réactions de rupture de liaison vont se faire plus facilement au « coeur » plus chaud. En d'autres termes, la formation de produits primaires et secondaires va se faire plus vite au « coeur » de la résine qu'au bord. Comme le montre la figure IV.2.24, la rupture des liaisons faibles conduit à la formation des produits de décomposition primaire. La rupture des liaisons fortes conduit ensuite à la formation des produits de décomposition secondaires.

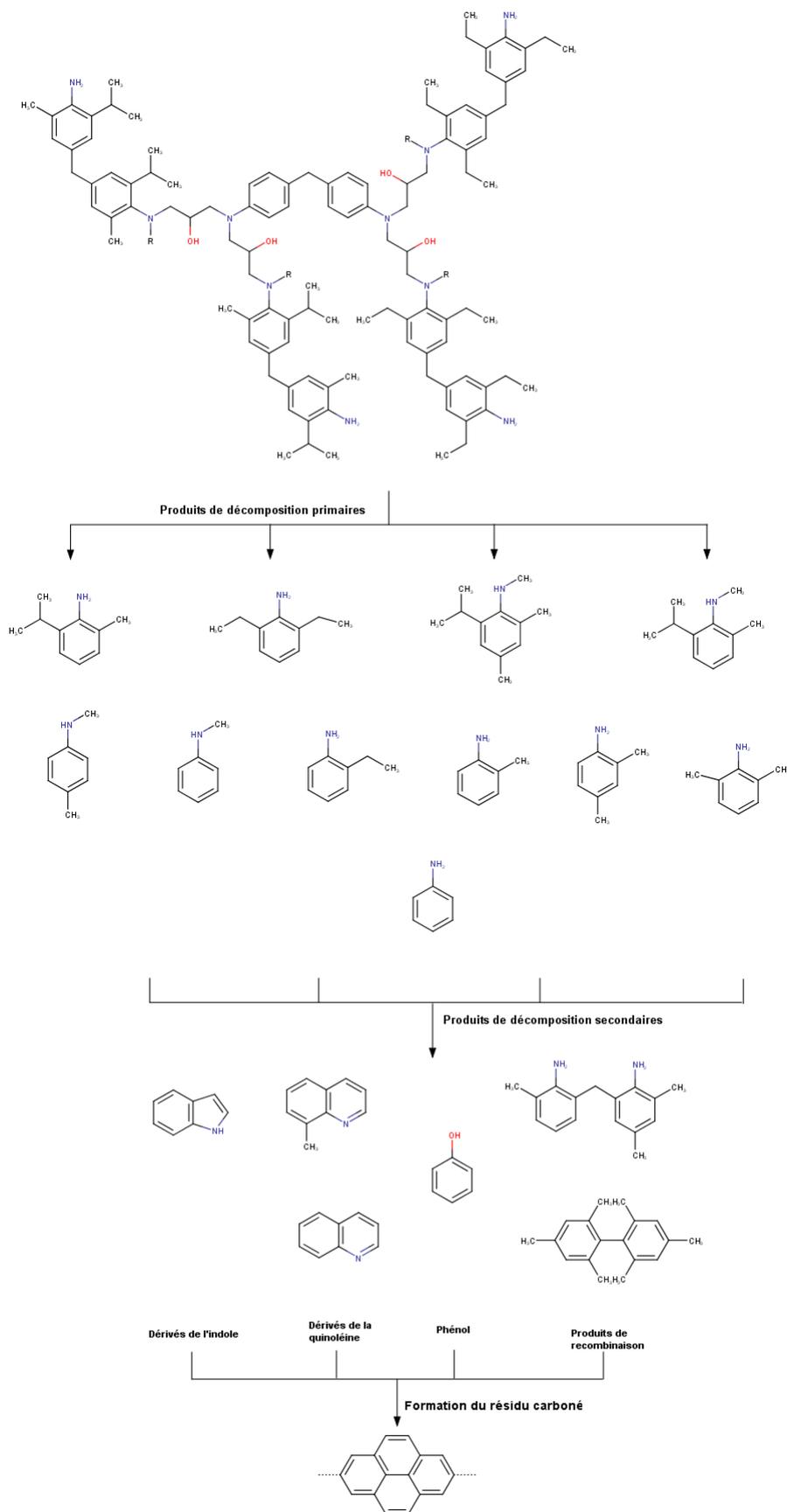


Figure IV.2.24 – Séquence d'apparition des produits [23].

Les mécanismes réactionnels permettent également d'apporter des réponses à certaines questions soulevées lors de l'étude cinétique présentée en première partie de ce chapitre.

Au cours de cette étude, nous avons confirmé la forte dépendance en température de la dégradation (déjà mentionné dans la partie II). Les ruptures des liaisons responsables de la dégradation étant dépendantes de l'énergie apportée au système, il est aisé de comprendre cette dépendance en température. Cette étude a également montré que la dégradation suit un profil en S qui est en fait un processus pouvant être séparé en trois phases comme l'illustre la figure IV.2.25 : une phase d'accélération (Phase 1), une phase de dégradation rapide à vitesse constante (Phase 2) et une phase de décélération (Phase 3).

Une étude a été entreprise afin de vérifier l'hypothèse de réaction « auto-catalytique » qui avait été évoquée dans le Chapitre IV.1. Des essais ont été réalisés en rajoutant dans le solvant une mixture comprenant des produits de dégradation de la résine CPP3, issue soit de nos essais d'hydrolyse, soit obtenue en mélangeant des composés purs. Les premiers résultats obtenus ne permettent pour l'instant pas de conclure sur l'existence d'une réaction « auto-catalytique ». Une étude plus approfondie doit être réalisée dans ce sens.

Avec la Figure IV.2.25, nous tentons d'expliquer les étapes de la dégradation qui expliquent ce profil en S.

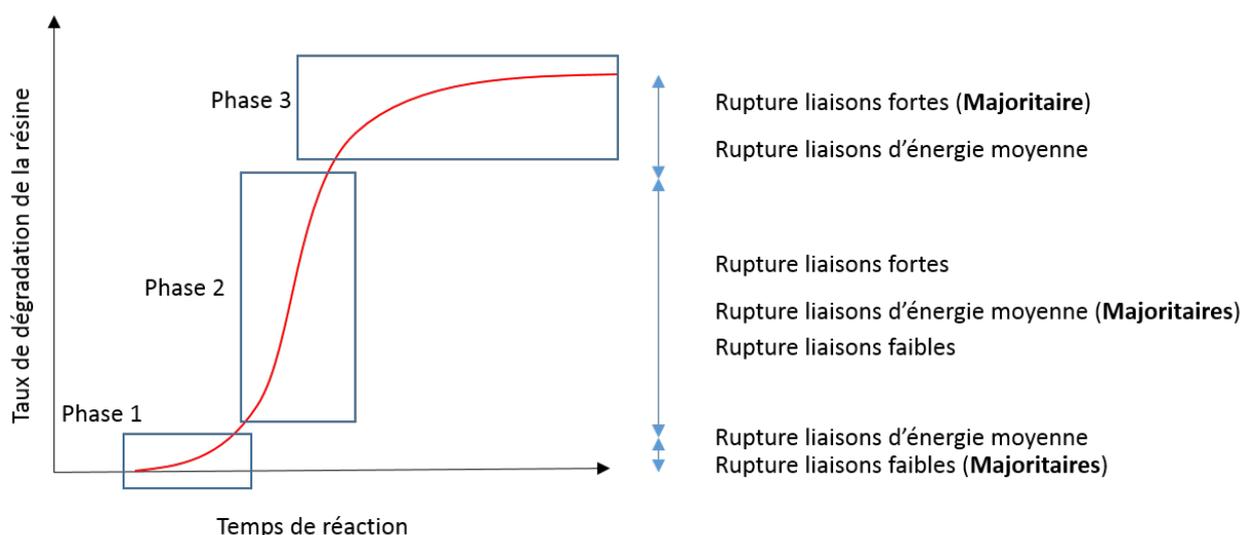


Figure IV.2.25 – Type de liaisons rompues en fonction de l'avancement de la dégradation.

Au cours de la Phase 1, les liaisons rompues sont majoritairement des liaisons de faible énergie. Quelques liaisons d'énergie moyenne sont également rompues. Cette phase conduit à la formation des premiers produits de décomposition primaires. C'est l'augmentation du nombre de la fréquence de rupture de liaison d'énergie moyenne qui justifie l'accélération de la dégradation.

Au cours de la Phase 2, la plupart des produits de décomposition primaires sont formés au cours de cette phase. On forme également quelques produits de décomposition secondaire. L'augmentation du nombre de la fréquence de rupture des liaisons d'énergie moyenne et des liaisons de forte énergie qui justifie l'accélération de la dégradation. C'est

la coexistence des trois types de ruptures qui justifie la vitesse de dégradation élevée dans la phase 1.

Au cours de la phase 3, il existe peu ou plus de liaisons de faible énergie. Les dernières liaisons d'énergie moyenne sont rompues. Ce sont les liaisons de forte énergie qui sont majoritairement détruites. On forme majoritairement des produits de décomposition secondaires ainsi que le résidu carboné.

## **IV.2.5 Conclusions**

Dans ce chapitre, nous avons proposé un ensemble de mécanismes réactionnels susceptibles de conduire à la dégradation de la résine époxyde lors de l'hydrolyse du composite CPP3. Dans un premier temps, la phase organique soluble dans l'eau, issue de l'hydrolyse a été analysée par GC-MS afin de déterminer sa composition. Les composés présents dans cette phase sont majoritairement des petites molécules dérivées de l'aniline. Puis, nous inspirant des résultats obtenus dans les Parties II et III, ainsi que de la littérature, des mécanismes réactionnels ont été proposés.



---

## Conclusion générale et perspectives

---



## Conclusion générale

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet PARCCA qui a notamment pour objectif d'accéder au niveau de connaissance nécessaire pour faire passer le recyclage composite de l'échelle Laboratoire à l'échelle préindustrielle. Une étude du procédé dans sa globalité est donc indispensable afin d'accéder à une meilleure compréhension de la dégradation des matériaux composites en fonction des conditions opératoires. Nous avons donc au cours de cette thèse réalisé une étude globale visant à comprendre et expliquer les interactions entre le matériau traité et son environnement au cours du procédé. Le but ultime étant de fournir des clés pour le contrôle et la maîtrise effective du procédé. Le but de ce chapitre conclusif est de formuler des préconisations claires en terme de paramètres du procédé qui aideront à réaliser le passage à l'échelle préindustrielle.

Comme il est de coutume dans la littérature, nous avons commencé notre travail par l'identification des paramètres susceptibles d'avoir une influence sur le procédé. Pour ce faire, une étude détaillée de la littérature a été réalisée. Cette étude a fait l'objet de la Partie I de ce manuscrit. Dans la plupart des cas, les paramètres prépondérants étudiés sont la température ( $T_{cons}$ ) et le temps ( $t_r$ ). Certains auteurs ont également étudié l'influence du ratio massique entre le solvant et le composite ( $m_{composite}/m_{eau}$ ) ou encore l'influence du taux de remplissage du réacteur ( $\tau$ ). Une fois ces paramètres identifiés, nous avons étudié leur influence sur la dégradation de la résine au cours du procédé d'hydrolyse dans le cadre de la Partie II de ce manuscrit. De plus, nous avons étudié l'influence d'un autre paramètre qui est la granulométrie des échantillons de composite. Bien que ce paramètre n'ait jamais été étudié dans la littérature dans le cadre du traitement thermochimique des matériaux, le LTN et l'ICAM, forts de leurs expériences acquises suite aux projets antérieurs (AERDECCO, EURECOMP...) menés sur le recyclage des matériaux composites, avaient la conviction que ce paramètre pouvait avoir une influence significative sur l'efficacité du procédé. Grâce à cette étude, nous avons montré que dans tous les cas, le taux de remplissage a une probabilité non significative d'avoir une influence sur la dégradation de la résine. En ce qui concerne le ratio massique  $m_{composite}/m_{eau}$ , nous avons montré que dans le cas des composites CPP2, CPNP et FDV, celui-ci a une faible probabilité d'avoir une influence sur la

---

dégradation. Dans ces cas-là, il suffit donc en théorie d'introduire dans le réacteur une masse de composite et un volume d'eau qui permette l'immersion totale du composite. Cependant, en pratique, on sait qu'une augmentation de la quantité d'eau et de composite à température constante va faire augmenter la pression dans le réacteur. Nous préconisons donc dans ce cas un remplissage jusqu'à immersion totale adaptée aux capacités de tenue en pression du réacteur utilisé. Dans le cas des composites CPP3 et CPP1, nous avons montré que le ratio massique  $m_{composite}/m_{eau}$  a une probabilité significative d'avoir une influence sur la dégradation de la résine. Lorsque ce ratio augmente, le taux de dégradation de la résine diminue. Le remplissage jusqu'à immersion totale ne suffit donc pas dans ces cas. Nous préconisons de minimiser le ratio massique  $m_{composite}/m_{eau}$ , tout en choisissant un taux de remplissage adapté aux capacités de tenue en pression du réacteur utilisé. Il est important de mentionner que le choix ratio massique  $m_{composite}/m_{eau}$  a une importance économique capitale. En effet, une réduction de celui-ci conduit à une réduction de la production journalière pouvant conduire à une augmentation des coûts de production.

Nous avons également étudié l'influence de la taille des échantillons sur le taux de dégradation de la résine. Ce paramètre n'ayant jamais fait l'objet d'étude dans le cas de la dégradation thermochimique des matériaux, nous nous sommes intéressés dans la littérature aux travaux menés dans le domaine de la biomasse. Dans la plupart des études, les auteurs montrent que les processus de transformation de la matière sont favorisés lorsque la taille des échantillons diminue. D'autres études ont tout simplement conclu que ce paramètre n'a pas d'influence. Le résultat que nous avons obtenu dans notre étude est très surprenant et complètement inattendu. Nous avons montré que la diminution de la taille des échantillons entraîne une diminution du taux de dégradation de la résine et donc de l'efficacité de l'hydrolyse. Nous avons montré que cet effet est dû à un phénomène purement thermique. Ce résultat a été vérifié aussi bien dans le cas des composites CPP3 et CPP2 ainsi que dans le cas de la résine CPP3, dans des réacteurs de 20 ml et 500 ml. Il est donc inutile de découper les échantillons à des tailles plus faibles que les plus volumineux testés ici (43 mm × 19 mm × 12 mm). Nous préconisons donc de découper les échantillons uniquement pour leur permettre de respecter les critères suivants :

- dimension minimale : 43 mm × 19 mm × 12 mm
- immersion totale des échantillons : les échantillons de composite doivent être immergé dans le solvant lors du processus de dégradation. Ainsi tous les échantillons sont soumis au même état physique du solvant. Des échantillons de composite soumis à différents états physiques du solvant pourraient présenter des différences de taux de dégradation de résine et de propriétés des fibres recyclées.

L'étude de l'influence de la température et du temps a montré que ces paramètres sont ceux ayant la plus grande probabilité d'influencer la dégradation de la résine. Cette étude a également montré que ces paramètres sont étroitement liés, car il existe une

forte interaction entre eux. Globalement, à  $t_r$  constant, lorsque la température augmente, le taux de dégradation de la résine augmente de façon très significative. À  $T_{cons}$  constant, lorsque le temps de résidence augmente, la dégradation augmente également de manière très significative. Lorsqu'on s'intéresse de plus près à l'interaction entre ces deux paramètres, on se rend compte que l'influence du temps de résidence est beaucoup plus importante dans les températures les plus basses. Une étude approfondie de l'influence de ces paramètres a fait l'objet du premier chapitre de la Partie IV. Nous avons étudié la cinétique de dégradation de la résine dans les 5 composites. Cette étude a permis de quantifier les effets de la température et du temps de résidence.

Il serait prétentieux de donner ici des préconisations fixes en terme de température et de temps de résidence, car pour cela, il faudrait d'abord définir les objectifs en terme de taux de dégradation de la résine, tâche qui incombe aux utilisateurs finaux des produits du recyclage. Si les objectifs en terme de taux de dégradation diffèrent des valeurs obtenues dans nos travaux, il est généralement nécessaire de réaliser une campagne d'essais pour trouver les paramètres correspondants à ces objectifs. Cette problématique de la définition des objectifs a été résolue par l'utilisation de modèles cinétiques. De nombreux modèles cinétiques sont proposés dans la littérature. Nous avons sélectionné parmi ces modèles cinétiques, ceux en accord avec les phénomènes observés lors de nos expériences. Nous avons comparé les différents modèles afin de choisir celui qui reproduit le mieux nos mesures expérimentales. L'utilisation de ces modèles cinétiques prédictifs permet de s'affranchir de la définition préalable des objectifs en terme de taux de dégradation de la résine. Ils permettent donc de choisir a priori les conditions de solvolysse en fonction des objectifs fixés.

Si l'objectif défini est le taux de dégradation maximale de la résine, alors, nous pouvons donner les préconisations suivantes pour les différents composites :

- CPP3 :  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_r = 15\text{ min}$
- CPP2 :  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_r = 20\text{ min}$
- CPP1 :  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_r = 40\text{ min}$
- CPNP :  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_r = 40\text{ min}$
- FDV :  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_r = 30\text{ min}$

Cette diversité en terme de conditions optimales d'hydrolyse met en évidence la nécessité d'un tri préalable en fonction de la nature du déchet, même pour des déchets carbone + époxyde.

Les études réalisées dans la Partie II et dans le Chapitre IV.1 nous ont permis de comprendre l'influence des paramètres et de fournir des préconisations en terme de contrôle du procédé. Cependant, il sera nécessaire de procéder à la validation de ces résultats à l'échelle pré-industrielle, dans des réacteurs de plus grand volume. Concernant l'effet de la granulométrie, il sera nécessaire d'étudier l'influence de la taille des échantillons sur des échantillons de plus grand volume. L'analyse des fibres de carbone au MEB après hydrolyse

---

et rinçage a montré que les fibres présentent une surface propre et non dégradée. Il faudra par la suite caractériser ces fibres afin d'évaluer l'impact du procédé d'hydrolyse sur leurs propriétés mécaniques.

Dans la Partie III de ce manuscrit, nous avons réalisé une étude de l'aspect énergétique du procédé d'hydrolyse de la résine CPP3. Nous avons notamment dans le premier chapitre tenté de mettre en évidence les phases thermiques de l'hydrolyse. Pour ce faire, nous avons utilisé la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Nous avons montré au cours de cette étude que des creusets massifs de quelques microlitres pouvaient être assimilés à des micros réacteurs d'hydrolyse. Cette étude a également permis d'identifier un phénomène fortement exothermique. Nous avons montré que ce phénomène purement thermodynamique est lié à la condensation de l'eau dans certaines conditions de température et de pression. Cette étude n'a cependant pas permis d'identifier des phénomènes thermiques imputables à la dégradation de la résine. Dans le second chapitre de cette partie, nous avons utilisé une autre méthode afin d'étudier ces phénomènes. Des thermocouples ont été positionnés à différents endroits d'une résine et la température a été enregistrée tout au long du processus de dégradation. Nous avons mis en évidence un phénomène exothermique au sein de la résine. Ce phénomène est visible sur toute la durée de la dégradation, preuve que le processus de dégradation de la résine est globalement exothermique. La mise en évidence de ces phénomènes exothermiques est très importante pour la sécurité du procédé, car on le sait, ce type de phénomène peut entraîner un emballement thermique au cours d'une réaction. Il est donc nécessaire et indispensable de les prendre en compte lors de la conception des réacteurs d'hydrolyse. Ces études ayant été réalisées sur des échantillons de résine, elles pourraient par la suite être adaptées aux composites. On pourra également mesurer l'apport énergétique lié à ces phénomènes exothermiques dans un réacteur dont on contrôle la consommation instantanée d'énergie.

Dans le Chapitre IV.2, nous avons réalisé une étude des mécanismes réactionnels de dégradations de la résine CPP3. Dans un premier temps, nous avons analysé par GC-MS la fraction aqueuse issue de l'hydrolyse. La quasi-totalité des composés identifiés dans cette phase sont des composés aromatiques. Tous font partie de la liste des produits CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique ). Ceux-ci sont donc potentiellement dangereux pour la santé des personnes. L'intérêt d'une telle étude est donc clair : adapter les mesures de traitement de ces produits afin d'assurer la sécurité des personnes. Un autre intérêt non négligeable est qu'elle permet d'identifier les produits potentiellement valorisables. Une fois ces produits identifiés, nous nous sommes inspirés des travaux de la littérature et surtout des observations expérimentales faites dans l'ensemble de nos travaux afin de proposer des mécanismes réactionnels expliquant la formation des différents produits. Dans cette étude, nous n'avons travaillé que sur une partie des produits de décomposition. Pour que l'étude soit complète, il sera indispensable d'analyser également la composition

des autres produits de dégradation (goudron, gaz, résidu carboné). La détermination de ces mécanismes réactionnels constitue en fait une étape préliminaire à la détermination de la cinétique chimique de la dégradation de la résine.

Sur le plan scientifique, nous avons montré de différentes façons (mesure de l'effet de la granulométrie, observation des échantillons partiellement solvolysés, modélisation cinétique, réactions exothermiques internes à la résine), que la l'hydrolyse de la résine époxyde étudiée est un processus « volumique » de dégradation. Il s'agit là d'une avancée majeure par rapport à la littérature sur le sujet. Nous avons également montré que ce processus est « exothermique ». Enfin, nous avons montré que l'eau joue un rôle de « régulateur thermique ».



En plus des perspectives à court terme qui ont déjà été mentionnées dans la conclusion, les données obtenues lors de l'étude de la cinétique de diffusion de l'eau peuvent être exploitées, afin de déterminer un modèle cinétique de diffusion de l'eau. De plus, les données obtenues lors de l'étude de la diffusion de la chaleur dans la résine CPP3 pourront être exploitées, afin de déterminer ses propriétés thermiques.

À plus long terme, des essais pourront être réalisés avec des fréquences d'acquisitions plus faibles, ce qui permettrait de mieux voir les « les fluctuations de température » et de déterminer l'évolution des propriétés de la résine au cours de la dégradation. L'étude de la diffusion de la chaleur peut également être poursuivie sur des composites. Cette étude pourrait par exemple être réalisée, en remplaçant les fibres de carbone par des thermocouples très fins, ce qui serait un challenge très intéressant. L'étude de la cinétique diffusion de l'eau pourrait être effectuée de façon plus fine, en utilisant par exemple une méthode optique. Cette méthode consisterait à polymériser un échantillon de résine, autour d'un barreau optique, qui pourrait être en germanium ou encore en séléniure de zinc. Le barreau serait traversé au cours du procédé par un faisceau infrarouge, ce qui nous permettra de détecter l'arrivée d'eau à l'interface barreau/résine. L'apparition des produits de dégradation à cette interface pourrait également être détectée. En ce qui concerne l'étude de la cinétique de dégradation, une fois que l'étude de la cinétique chimique aura été réalisée, celle-ci pourra être couplée aux cinétiques de diffusion de l'eau et de la chaleur, afin de déterminer un nouveau modèle cinétique phénoménologique globale.



# Annexes



## La méthodologie des Plans d'Expériences (MPE)

La méthodologie des Plans d'Expériences (MPE) est un ensemble de techniques visant à aider l'utilisateur dans la préparation et l'analyse des expériences [129–132]. Ainsi, dans un premier temps, elle aide à la détermination des expériences à réaliser. Puis, elle peut être utilisée pour la compréhension et l'exploitation des résultats obtenus. Ces outils s'appuient essentiellement sur des bases statistiques et algébriques. De manière générale, la méthode des plans d'expériences cherchera à déterminer, établir et à comprendre les relations liant la réponse (grandeur dont on souhaite étudier les variations) avec les facteurs (grandeurs modifiables ayant une influence sur la réponse). Elle permet également de comprendre les relations liant les facteurs entre eux. Pour cela, la solution proposée consiste dans tous les cas à établir un modèle, exprimant la réponse en fonction des facteurs. Pour bâtir ce modèle, il faut appréhender ces variations. Celles-ci sont déduites des résultats de séries d'expériences, c'est-à-dire de plusieurs configurations pour lesquelles les valeurs des facteurs sont différentes. Le principe consiste donc à réaliser une série de  $N$  expériences. Toutes ces expériences doivent être :

- obligatoirement réalisables ;
- indépendantes entre elles.

La réalisation d'un plan revient à déterminer la valeur de la fonction réponse pour ces  $N$  configurations. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut [132]. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. En général, on utilise un système de codage des facteurs. Le niveau bas du facteur est noté  $-1$  et le niveau haut est noté  $+1$ .

L'intérêt du codage de variables réside dans le fait que cela permet d'homogénéiser l'équation polynomiale du modèle mathématique que l'on établit pour la représentation de la réponse. Les facteurs n'ont pas toujours les mêmes unités, ce qui rend difficile la comparaison de leurs coefficients. En utilisant des facteurs codés, tous varient entre les mêmes valeurs minimales et maximales codées (respectivement  $-1$  et  $+1$ ), elles n'ont plus

de dimension, et les coefficients sont alors tous à la dimension de la réponse [133].

Les deux principales utilisations possibles de la Méthode des Plans d'Expériences (MPE) sont :

- la technique du screening.

Parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, cet outil permet de déterminer ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. Cela permet de simplifier le problème avant une étude plus approfondie.

- la méthodologie des surfaces de réponse (MSR).

Les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs précédemment jugés influents. On cherche ici à déterminer d'une façon quantitative les liens qui existent entre les paramètres (les facteurs) d'un processus ou d'un système et la réponse.

## A.1 La méthodologie des surfaces de réponse (MSR)

La MSR est basée sur une relation d'approximation entre la réponse mesurée  $y$  et  $n$  variables (facteurs) aléatoires en utilisant les données. On définit une fonction mathématique  $Y$  qui est une approximation de la réponse mesurée  $y$  qui est généralement un modèle polynomial du premier ou second degré. La fonction est généralement donnée par l'équation A.1

$$Y = A_0 + \sum_{j=1}^p (A_j X_j) + \sum_{j=1}^p (A_{jj} X_j^2) + \sum_{i < j}^p (A_{ij} X_i X_j) \quad (\text{A.1})$$

Avec :

- $Y$  est la réponse
- $X_i$  représente le niveau attribué au facteur  $i$  par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue
- $A_0, A_j, A_{jj}, A_{ij}$  sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

Ce modèle appelé surface de réponse est très utilisé pour la description de phénomènes non linéaires.

Les plans composites centraux sont des modèles de plans de surfaces de réponse. Ils permettent l'étude d'un modèle quadratique, dans la plupart des cas des phénomènes non linéaires. Dans ce type de plan, le domaine de variation des facteurs est ramené à  $[-\delta; +\delta]$ . En plus des deux niveaux  $-1$  et  $+1$ , on définit 3 niveaux supplémentaires. Tous les facteurs pour lesquels on souhaite tester l'influence quadratique auront 5 niveaux :  $-1, -\delta, 0, +\delta, +1$ .

Ainsi, les plans composites centraux sont constitués de trois parties, ce qui permet une démarche séquentielle [133] :

- le point au centre du domaine expérimental (Figure A.1), usuellement noté par 0
- un plan orthogonal en  $N_F$  essais, qui est le plus souvent un plan factoriel ou un plan de Box-Hunter, et qui combine les facteurs à 2 niveaux notés +1 et -1 [133]
- les points en étoile. Ces points représentent 2 essais par facteur, notés  $-\delta$  et  $+\delta$ .

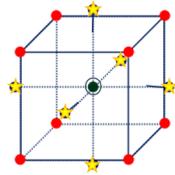


Figure A.1 – Exemple de plan composite centré pour 3 facteurs.

Un plan composite centré à  $k$  facteurs sera donc composé de [134] :

- $N_f$  essais d'un plan factoriel complet
- $2k$  essais en étoile sur les axes à une distance  $\delta$  du centre du domaine
- $N_0$  essais au centre du domaine

Le nombre d'essais  $N$  qui en résulte est donné par l'équation A.2

$$N = N_f + 2k + N_0 \quad (\text{A.2})$$

Il existe des critères de qualités tels que les propriétés d'isovariance par rotation et d'orthogonalité, permettant de déterminer la valeur de  $\delta$  donnant le meilleur modèle.

Dans notre cas des plans composites centraux, la propriété d'isovariance par rotation est remplie si la distance entre les points en étoile (Figure A.1) satisfait la condition [133] :

$$\delta = (2^k)^{1/4} \quad (\text{A.3})$$

Dans le cas où  $k = 4$ ,  $\delta = 2$ . Le plan d'expérience correspondant est donné par le Tableau A.1

Tableau A.1 – Exemple d'un Plan Composite Centré à 4 facteurs.

N° Essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	-1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17	$-\delta$	0	0	0
18	$+\delta$	0	0	0
19	0	$-\delta$	0	0
20	0	$+\delta$	0	0
21	0	0	$-\delta$	0
22	0	0	$+\delta$	0
23	0	0	0	$-\delta$
24	0	0	0	$+\delta$
25	0	0	0	0

## A.2 Détermination des effets des paramètres

Comme nous l'avons vu précédemment, les plans d'expériences peuvent être utilisés pour étudier les effets indépendants et croisés des paramètres. Ces effets peuvent être quantifiés pour chacun des paramètres, ce qui permet de les hiérarchiser et d'évaluer leur signifiante.

### A.2.1 Effets des paramètres

Un effet est défini comme étant la différence entre la moyenne des réponses lorsqu'un facteur est à son niveau le plus haut ( $\bar{Y}_{X_i}^+$ ) et la moyenne des réponses lorsque le même

facteur est au niveau le plus bas ( $\bar{Y}_{X_i}^-$ ), tous les autres facteurs étant constants par ailleurs (Équation A.4).

$$Effet = \bar{Y}_{X_i}^+ - \bar{Y}_{X_i}^- \quad (A.4)$$

Où  $X_i$  est le facteur dont on souhaite déterminer l'effet  
 $\bar{Y}_{X_i}^+$  est la valeur moyenne des réponses lorsque le facteur  $X_i$  est à son niveau le plus haut, tous les autres facteurs étant constants  
 $\bar{Y}_{X_i}^-$  est la valeur moyenne des réponses lorsque le facteur  $X_i$  est à son niveau le plus bas, tous les autres facteurs étant constants

### A.2.2 Effets principaux

Les effets ne prennent en compte que la variation de la réponse lorsqu'un facteur varie entre son niveau le plus haut et son niveau le plus bas avec tous les autres facteurs constants, tandis que les effets principaux prennent en compte tous les différents niveaux de tous les facteurs.

On définit les effets principaux comme étant la différence entre la somme des réponses lorsqu'un facteur est à son niveau le plus haut et la somme des réponses lorsque le facteur est à son niveau le plus bas (Équation A.5).

$$Effet\ principal = \frac{\sum \bar{Y}_{X_i}^+(X_j) - \sum \bar{Y}_{X_i}^-(X_j)}{n} \quad (A.5)$$

Où les  $X_j$  sont les autres facteurs dont dépend la réponse

### A.2.3 Interactions entre les paramètres

L'effet principal décrit comment un facteur influe sur la réponse. Cependant, cette influence dépend souvent du niveau des autres facteurs. C'est ce qu'on appelle interaction.

Il existe 3 différents types de facteurs. Les Figures A.2, A.3 et A.4 qui représentent la réponse en fonction des niveaux de deux facteurs (facteurs A et B) permettent de mieux visualiser les types d'interactions.

Sur la Figure A.2, les 2 lignes représentent la réponse Y lorsque le facteur B est à son niveau le plus haut (bleu) et lorsque le facteur B est à son niveau le plus bas (rouge). Les deux lignes sont presque parallèles, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interaction entre les facteurs A et B.

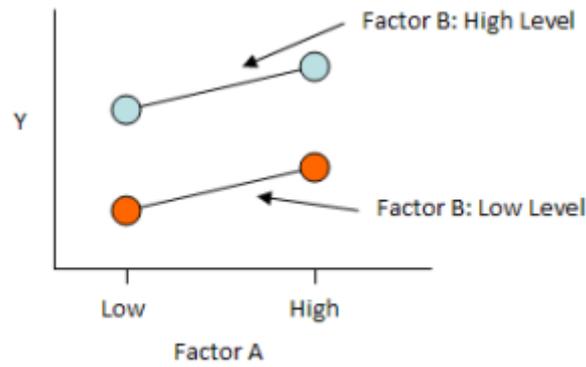


Figure A.2 – Interaction de type 1 [24].

La Figure A.3 représente le second type d'interaction. Les lignes ne sont plus parallèles, il existe une interaction modérée entre les deux facteurs. Dans le cas représenté sur cette figure, l'effet du facteur A sur la réponse est plus fort lorsque le facteur B est à son niveau le plus bas que lorsqu'il est à son niveau le plus haut.

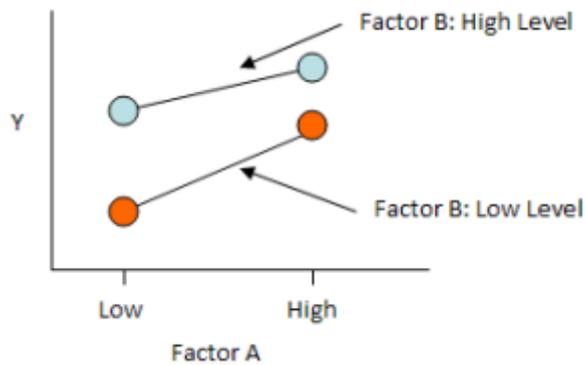


Figure A.3 – Interaction de type 2 [24].

La Figure A.4 représente le troisième type d'interaction. Les lignes se croisent avec des pentes de signe opposé, il existe une interaction très forte entre les facteurs A et B. Dans le cas présenté sur cette figure, lorsque le facteur B est à son niveau le plus bas, la réponse Y décroît lorsque le facteur A augmente.

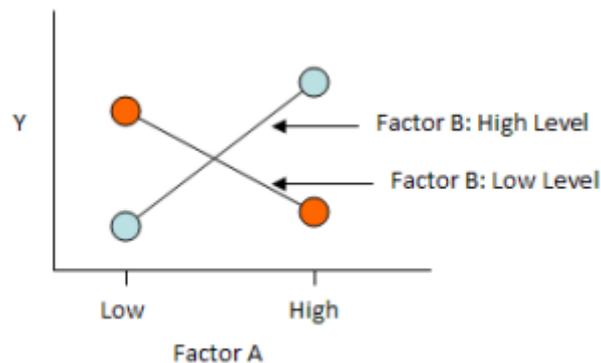


Figure A.4 – Interaction de type 3 [24].

L'interaction entre les facteurs A et B est défini comme étant la moyenne des effets du facteur B lorsque le facteur A est au niveau le plus haut, moins la moyenne des effets du facteur B lorsque le facteur A est à son niveau le plus bas, et vice versa.

## A.2.4 Évaluation de la significativité des effets principaux et des interactions

L'objectif ici est de savoir si les effets principaux et les interactions qui ont été déterminés et quantifiés sont significatifs.

On définit un MSE (Minimum Significant Effect) qui est la valeur au-delà de laquelle on considère que l'effet est significatif. Dans le cas d'un plan symétrique, c'est-à-dire que le même nombre d'expériences est réalisé dans chaque extrémité de l'espace factoriel, le MSE est défini par l'équation A.6. En utilisant le MSE, un intervalle de confiance peut être défini autour de chaque effet et interaction [135]. Cet intervalle permet de déterminer si la différence entre deux moyennes est statistiquement significative. La signification statistique est généralement notée  $p$  [136].

$$MSE = t.s. \sqrt{\frac{4}{N}} \quad (\text{A.6})$$

$s$  est l'écart type calculé sur l'ensemble des essais.

$N$  est le nombre total d'expériences réalisées dans les extrémités de l'espace factoriel.

$t$  est la valeur de la distribution de Student. Il est utilisé pour déterminer s'il existe une différence significative entre deux moyennes.

Les valeurs de  $t$  sont tabulées. Pour les déterminer, la valeur de  $p$  doit être définie et le degré de liberté ( $df$ ) du système doit être déterminé. Par convention, on prend  $p = 0,05$  [136].

Si la valeur absolue d'un effet est supérieure au MSE, l'effet est considéré comme étant « significatif » [135].



## Étude de l'effet des paramètres lors de l'hydrolyse du composite CPP2

Tableau B.1: Plan d'expérience de l'étude de l'effet des paramètres sur le composite CPP2.

Essai N°	$T_{cons}$ ( $^{\circ}C$ )	$t_r$ ( $min$ )	$m_{composite}$ ( $g$ )	$ratio$	$\tau$	$\alpha$
1(1)	320	34	1,59	0,18	0,45	0,17
2	360	34	1,75	0,19	0,45	0,98
3	320	34	2,12	0,19	0,55	0,17
4	360	34	2,31	0,21	0,55	0,99
5(1)	320	34	3,55	0,39	0,45	0,14
6(1)	360	34	3,42	0,38	0,45	0,95
7(1)	320	34	4,14	0,38	0,55	0,17
8(1)	360	34	4,49	0,41	0,55	0,95
9	320	91	1,68	0,19	0,45	0,60
10	360	91	1,95	0,22	0,45	0,69
11	320	91	2,08	0,19	0,55	0,60
12	360	91	2,23	0,20	0,55	0,96
13(1)	320	91	3,45	0,38	0,45	0,71
14(1)	360	91	3,51	0,39	0,45	0,95
15	320	91	4,24	0,39	0,55	0,74
16	360	91	4,52	0,41	0,55	0,90
17(1)	300	63	3,04	0,30	0,5	0,09
18(1)	380	63	3,02	0,30	0,5	0,94
19	340	63	2,43	0,30	0,4	0,93
20(1)	340	63	4,02	0,33	0,6	0,96
21	340	63	1,06	0,11	0,5	0,95
22(1)	340	63	5,07	0,51	0,5	0,95

23(1)	340	5	3,03	0,30	0,5	0,08
24	340	120	3,18	0,32	0,5	0,94
25(1)	340	63	3,14	0,31	0,5	0,93
19	340	63	2,39	0,30	0,4	0,95
25(2)	340	63	3,06	0,31	0,5	0,93
20(2)	340	63	3,44	0,29	0,6	0,94
22(2)	340	63	5,03	0,50	0,5	0,96
23(2)	340	5	3,02	0,30	0,5	0,08
13(2)	320	91	3,49	0,39	0,45	0,68
1(2)	320	34	1,52	0,17	0,45	0,19
5(2)	320	34	3,49	0,39	0,45	0,16
7(2)	320	34	4,49	0,41	0,55	0,14
14(2)	360	91	3,61	0,40	0,45	0,95
6(2)	360	34	3,42	0,38	0,45	0,96
8(2)	360	34	4,41	0,40	0,55	0,95
17(2)	300	63	3,00	0,30	0,5	0,09
18(2)	380	63	3,05	0,30	0,5	0,99
18(3)	380	63	3,04	0,30	0,5	0,94

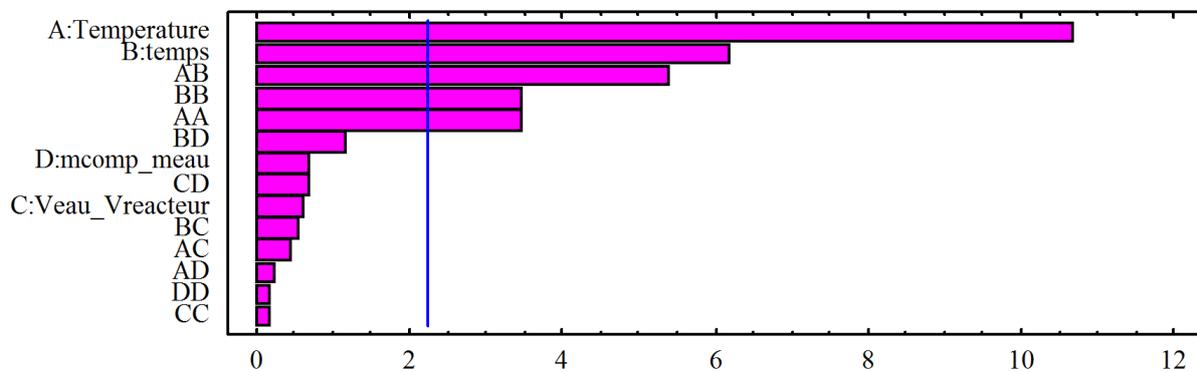


Figure B.1 – Graphique Pareto des effets des paramètres sur la dégradation du composite CPP2.

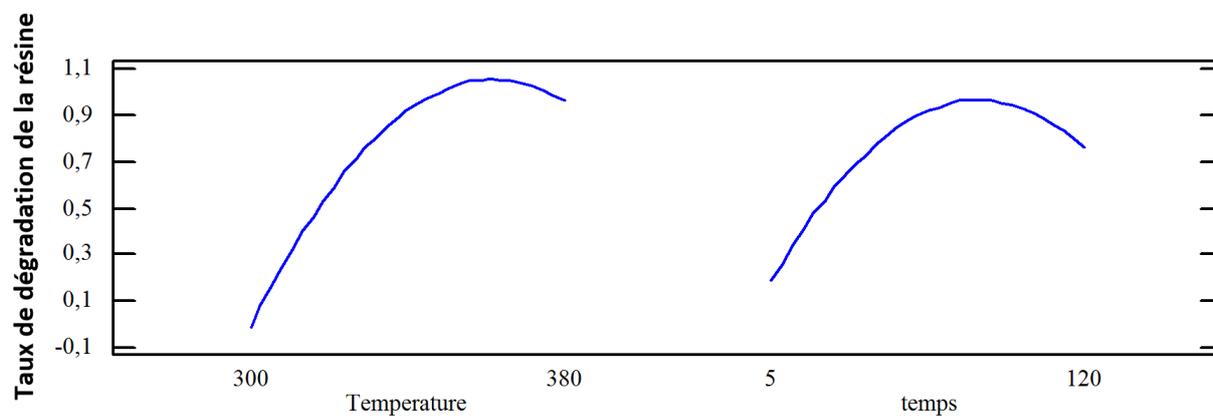


Figure B.2 – Graphique des effets principaux des paramètres sur la dégradation du composite CPP2.

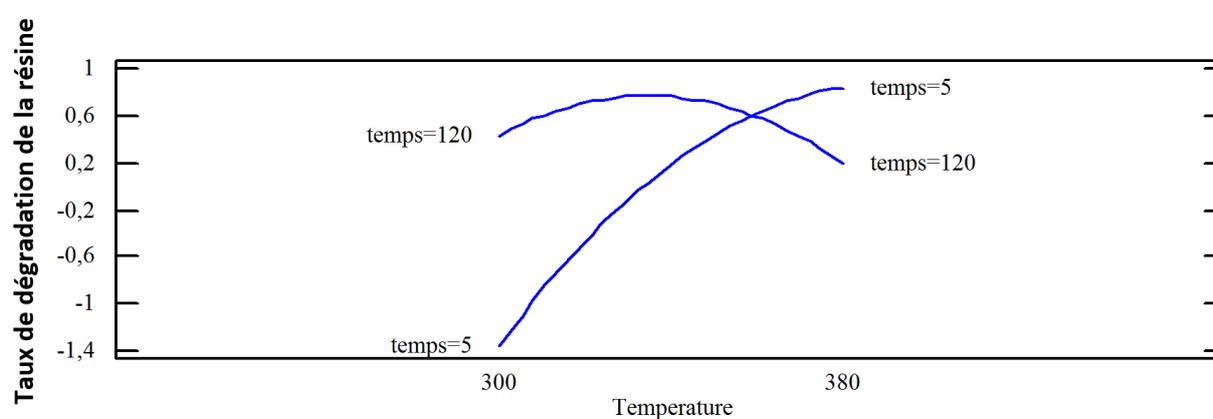


Figure B.3 – Graphique des interactions des paramètres pour la dégradation du composite CPP2.

$$\alpha = -41,8 + 0,22 \times T_{cons} + 0,1 \times t_r - 0,28 \cdot 10^{-3} \times T_{cons}^2 - 0,26 \cdot 10^{-3} \times T_{cons} \times t_r - 0,13 \cdot 10^{-3} \times t_r^2 \quad (\text{B.1})$$

$$R^2 = 95\%$$



## Étude de l'effet des paramètres lors de l'hydrolyse du composite CPP1

Tableau C.1 – Plan d'expérience de l'étude de l'effet des paramètres sur le composite CPP1.

Essai N°	$T_{cons}$ ( $^{\circ}C$ )	$t_r$ ( $min$ )	$m_{composite}$ ( $g$ )	$ratio$	$\tau$	$\alpha$
1	330	5	1,28	0,15	0,43	0,71
2	330	5	1,28	0,11	0,57	0,67
3	330	5	4,01	0,47	0,43	0,63
4	330	5	3,95	0,35	0,57	0,54
5	330	5	2,68	0,33	0,4	0,64
6	330	5	2,52	0,21	0,6	0,64
7	330	5	0,85	0,09	0,5	0,70
8	330	5	4,03	0,40	0,5	0,60
9	330	5	2,50	0,25	0,5	0,64

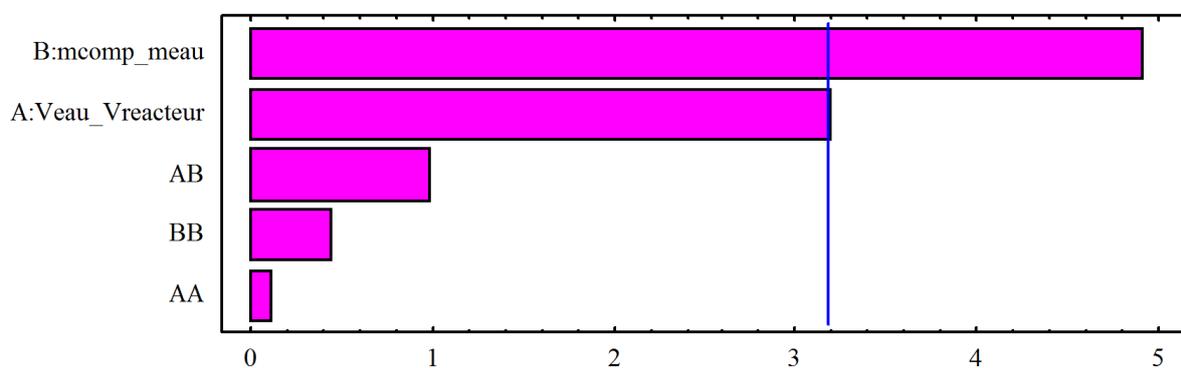


Figure C.1 – Graphique Pareto des effets des paramètres sur la dégradation du composite CPP1.

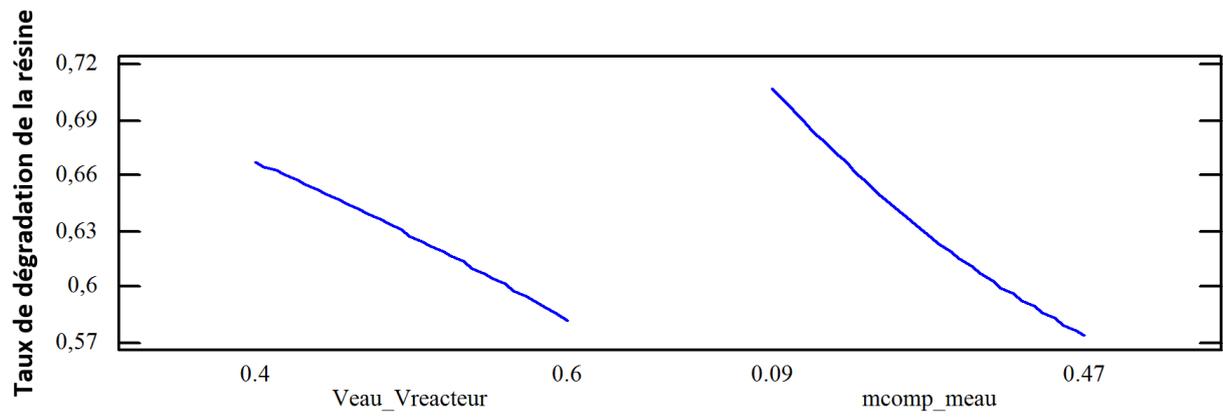


Figure C.2 – Graphique des effets principaux des paramètres sur la dégradation du composite CPP1.



## Étude de l'effet des paramètres lors de l'hydrolyse du composite CPNP

Tableau D.1 – Plan d'expérience de l'étude de l'effet des paramètres sur le composite CPNP.

Essai N°	$T_{cons}$ (°C)	$t_r$ (min)	$m_{composite}$ (g)	ratio	$\tau$	$\alpha$
1	330	10	0,74	0,09	0,43	0,55
2	330	10	0,78	0,07	0,57	0,38
3	330	10	1,61	0,19	0,43	0,40
4	330	10	1,58	0,14	0,57	0,46
5	330	10	1,36	0,17	0,4	0,45
6	330	10	1,34	0,11	0,6	0,43
7	330	10	0,56	0,06	0,5	0,43
8	330	10	2,14	0,21	0,5	0,42
9	330	10	1,38	0,14	0,5	0,44

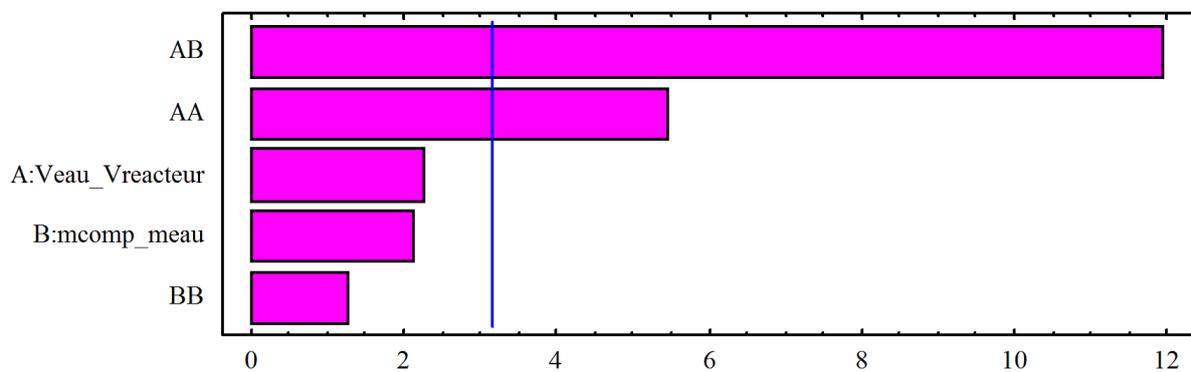


Figure D.1 – Graphique Pareto des effets des paramètres sur la dégradation du composite CPNP.

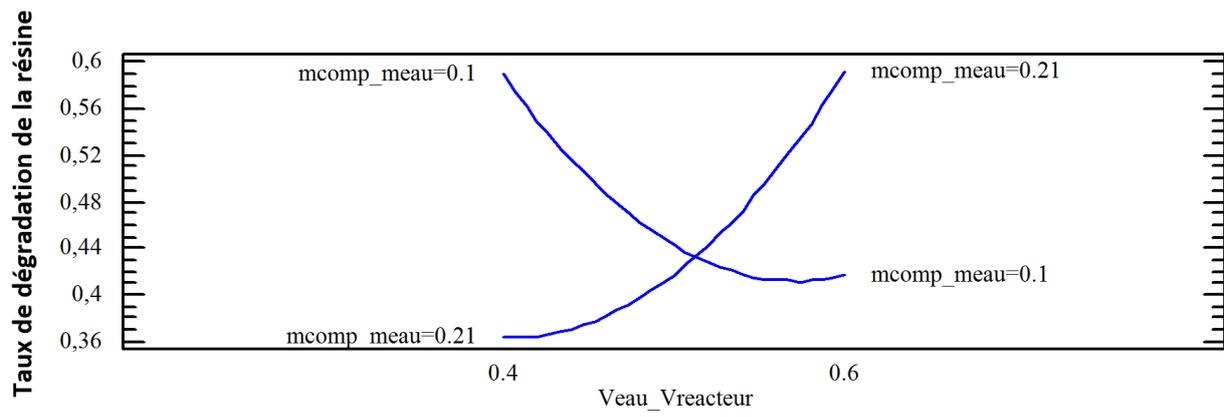


Figure D.2 – Graphique des interactions des paramètres pour la dégradation du composite CPNP.

## Étude de l'effet des paramètres lors de l'hydrolyse du composite FDV

Tableau E.1 – Plan d'expérience de l'étude de l'effet des paramètres sur le composite FDV.

Essai N°	$T_{cons}$ ( $^{\circ}C$ )	$t_r$ ( $min$ )	$m_{composite}$ ( $g$ )	$ratio$	$\tau$	$\alpha$
1	330	5	1,31	0,15	0,43	0,62
2	330	5	1,27	0,11	0,57	0,67
3	330	5	3,17	0,37	0,43	0,66
4	330	5	3,16	0,28	0,57	0,67
5	330	5	2,24	0,28	0,4	0,68
6	330	5	1,94	0,16	0,6	0,70
7	330	5	0,93	0,09	0,5	0,69
8	330	5	3,50	0,35	0,5	0,63
9	330	5	3,83	0,38	0,5	0,53

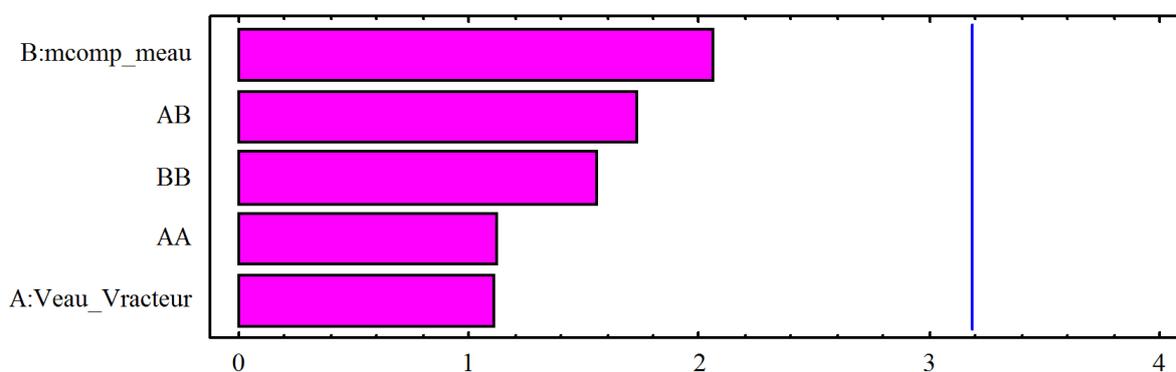


Figure E.1 – Graphique Pareto des effets des paramètres sur la dégradation du composite FDV



# Étude de la cinétique de diffusion de l'eau dans la résine

## F.1 Introduction

Nous savons que l'eau peut être présente dans la résine sous deux formes comme le montre la figure F.1 : sous forme liée ou sous forme libre. L'objectif de cette étude est de déterminer la quantité d'eau qui diffuse dans la résine et à quelle vitesse celle-ci se diffuse. Pour ce faire, nous allons faire chauffer l'eau et la résine à des températures inférieures aux températures de solvolyse. Les échantillons de résine seront ensuite pesés pour déterminer la quantité d'eau absorbée.

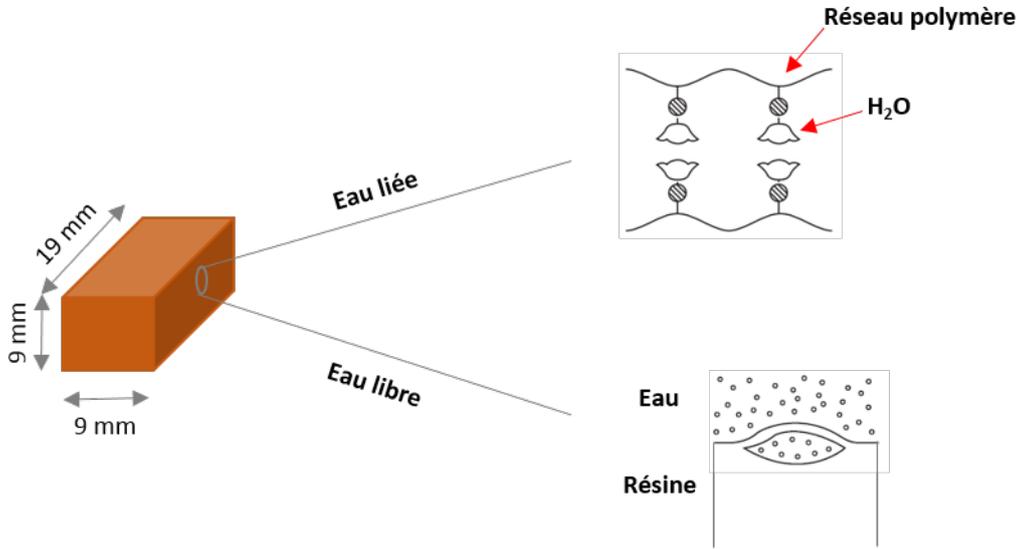


Figure F.1 – Représentation de la structure interne de la résine après absorption d'eau [12].

## F.2 Matériels et méthodes

Les essais ont été réalisés dans les réacteurs de 20 ml en utilisant le même dispositif expérimental que celui décrit dans le cadre de l'étude de l'influence des paramètres (cf Partie II).

Les échantillons de résine polymérisée ont été préparés tel que décrit lors de l'étude de l'influence de la granulométrie (cf Partie II). Chaque essai a été réalisé en introduisant un échantillon de résine polymérisée de dimension  $19\text{mm} \times 9\text{mm} \times 9\text{mm}$  dans un réacteur rempli d'eau à 50%.

Cette étude a été réalisée en suivant la procédure ASTM D570-98 [137] qui décrit les étapes à suivre pour étudier l'absorption d'eau dans les plastiques. L'équation F.1 permet de déterminer le taux d'absorption d'eau.

$$\text{Taux d'absorption d'eau} = \frac{m_{\text{résine}}^f - m_{\text{résine}}^i}{m_{\text{résine}}^i} \quad (\text{F.1})$$

Où  $m_{\text{résine}}^i$  est la masse initiale de l'échantillon et  $m_{\text{résine}}^f$  est la masse finale de l'échantillon.

Nous allons effectuer ces essais d'absorption d'eau dans les conditions proches des conditions de solvolysse. L'une des difficultés de cette étude est que le processus de dégradation peut se superposer au processus de diffusion. Dans ce cas, il ne sera pas possible de distinguer l'évolution de la masse liée à l'absorption d'eau. Le choix des conditions expérimentales (température, temps de résidence, taux de remplissage, ratio massique) a été guidé par deux critères principaux :

- être le plus près des conditions opératoires de la solvolysse
- éviter la dégradation de la résine

Nous avons donc réalisé deux séries d'essais. La première série à  $250^\circ\text{C}$  et la seconde série à  $280^\circ\text{C}$ . Pour les deux séries, le taux de remplissage ( $\tau$ ) a été fixé à 0,5 et le ratio  $m_{\text{résine}}/m_{\text{eau}}$  est d'environ 0,19. Les temps de résidence utilisés à  $250^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  ainsi que les pourcentages d'absorption d'eau sont présentés respectivement dans les tableaux F.1 et F.2.

Tableau F.1 – Étude de la cinétique de diffusion de l'eau dans la résine CPP3 à  $250^\circ\text{C}$ .

$t_r(\text{min})$	Absorption d'eau (%)
0	0,83
3	1,38
6	1,83
15	2,36
30	2,74
40	2,58
90	2,57

Tableau F.2 – Étude de la cinétique de diffusion de l'eau dans la résine CPP3 à 280°C.

$t_r(\text{min})$	Absorption d'eau (%)
0	1,18
4	1,67
10	2,82
20	1,64
30	-0,34
60	-2,69

### F.3 Résultats et discussions

La figure F.2 montre l'évolution du taux d'absorption d'eau à 250°C, comme il est de coutume dans la littérature, en fonction de la racine carrée du temps. Lorsque le temps de résidence augmente, le taux d'absorption d'eau augmente jusqu'à atteindre un maximum à 2,74% pour un temps de résidence de 35min. Le fait qu'on arrive à un maximum signifie que la résine est saturée en eau. La valeur de ce maximum est en accord avec les valeurs observées dans la littérature pour les résines époxydes [138]. On observe ensuite une légère baisse du taux d'absorption, mais cette baisse n'est pas significative et reste de l'ordre de l'erreur de mesure.

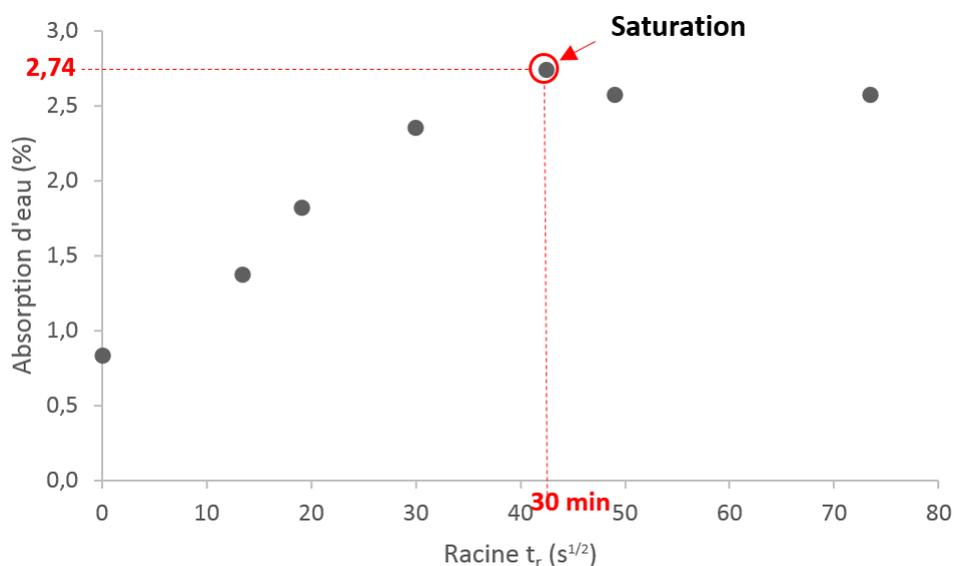


Figure F.2 – Cinétique de diffusion de l'eau dans la résine CPP3 par à 250°C.

La figure F.3 montre l'évolution du pourcentage d'absorption d'eau à 280°C en fonction de la racine carrée du temps. Dans ce cas, on observe un maximum à 2,82%, ce qui est en accord avec la valeur obtenue à 250°C. On peut toutefois souligner deux différences principales. La première c'est que le temps de saturation à 280°C n'est que d'environ 10min. On a donc une diminution rapide du temps de saturation en eau augmente avec

la température. Dans les conditions de solvolyse, typiquement  $T \geq 320^\circ\text{C}$  le temps de saturation en eau sera beaucoup plus faible, probablement de l'ordre de quelques minutes ou quelques secondes en fonction de la température considérée. Or comme nous l'avons montré lors de l'étude de la cinétique de dégradation de la résine dans le composite CPP3 (cf. Partie IV), les temps de dégradation dans les conditions de solvolyse sont supérieurs à ces temps de diffusion. Typiquement, nous avons montré qu'à  $330^\circ\text{C}$  et pour un temps de résidence de 15 min, le taux de dégradation de la résine est nul. Nous pouvons donc en conclure que l'eau diffuse dans la résine bien avant le début de la dégradation de celle-ci, la diffusion de l'eau dans la résine n'est donc pas le processus déterminant la vitesse de la dégradation. On peut d'ailleurs observer un début de dégradation à  $280^\circ\text{C}$  (figure F.3) pour des temps longs ( $\sqrt{40} \geq s^{1/2}$ ) qui se traduit par une baisse du taux d'absorption d'eau juste après le maximum. Les valeurs négatives du taux d'absorption signifient que la masse de résine dégradée est supérieure à la masse d'eau présente dans la résine.

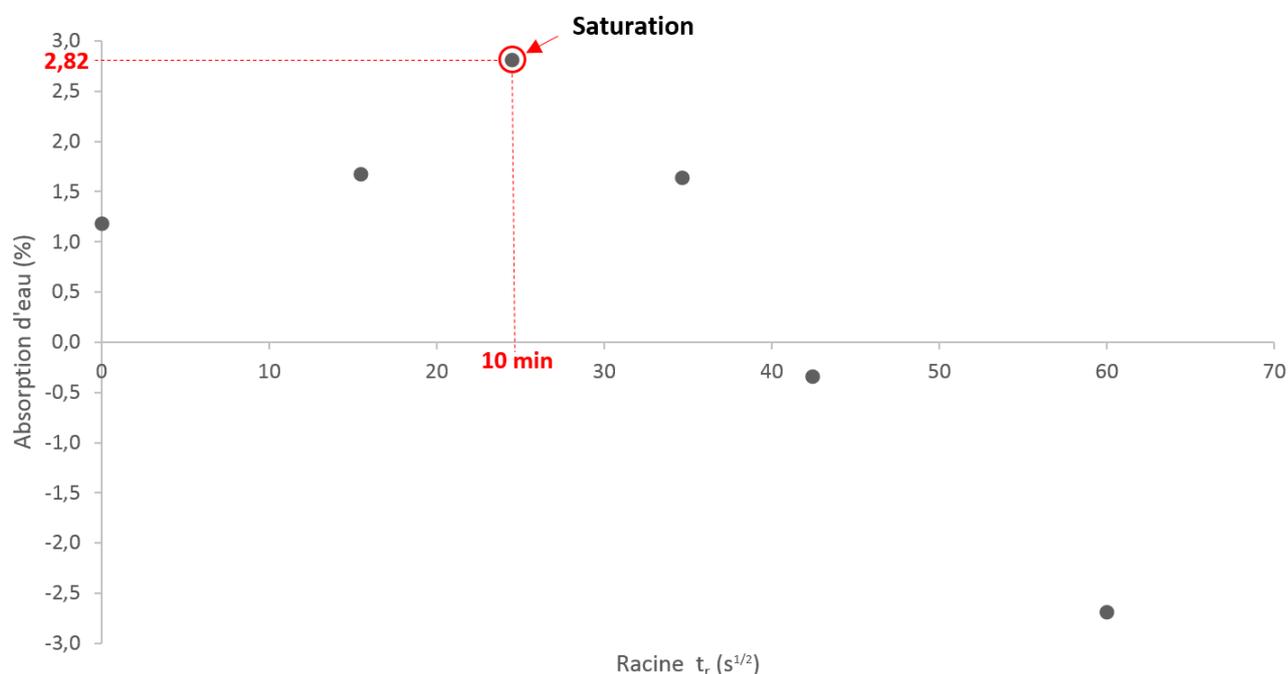


Figure F.3 – Cinétique de diffusion de l'eau dans la résine CPP3 par à  $280^\circ\text{C}$ .

## F.4 Conclusion

Nous avons étudié la cinétique de diffusion de l'eau par la résine CPP3. Pour ce faire, nous avons réalisé des solvolyses partielles à  $250^\circ\text{C}$  et  $280^\circ\text{C}$ , puis nous avons pesé les échantillons de résine afin de déterminer le taux d'absorption d'eau. Nous avons montré, dans les deux cas, que la résine absorbe une quantité maximale d'eau de l'ordre de 2,8% de sa masse, valeur qui est comparable à celles obtenues dans la littérature pour des températures beaucoup plus basses. Nous avons également montré que le temps de saturation en eau diminue rapidement lorsque la température augmente, ce qui nous a permis de conclure que dans les conditions d'hydrolyse ( $T \geq 320^\circ\text{C}$ ) l'eau est déjà

présente dans la résine lorsque la dégradation se produit. La diffusion de l'eau n'est donc pas le processus déterminant la vitesse globale de la dégradation.



## Étude de la cinétique globale de dégradation du composite CPP2

Tableau G.1: Plan d'expérience pour l'étude de la cinétique globale de l'hydrolyse du composite CPP2.

Essai N°	$T_{cons}$ (°C)	$t_r$ (min)	$t_{total}$	$m_{composite}$ (g)	ratio	$\tau$	$\alpha$	Zone
1	300	0	0	0	0	0	0	1
2	300	0	5	2,52	0,25	0,5	0	1
3	300	5	10	2,53	0,25	0,5	0	1
4	300	15	20	2,50	0,25	0,5	0,05	1
5	300	30	35	2,44	0,24	0,5	0,35	2
6	300	60	65	2,48	0,25	0,5	0,47	2
7	300	90	95	2,55	0,25	0,5	0,60	2
8	340	0	0	0	0	0	0	1
9	340	2	7	2,85	0,29	0,5	0,05	1
10	340	5	10	2,88	0,29	0,5	0,07	2
11	340	20	25	2,98	0,30	0,5	0,59	2
12	340	40	45	3,00	0,30	0,5	0,91	3
13	340	60	65	3,03	0,30	0,5	0,96	3
14	340	90	95	2,89	0,29	0,5	0,94	3
15	340	180	185	3,18	0,32	0,5	0,98	3
16	350	0	0	0	0	0	0	1
17	350	0	5	2,71	0,27	0,5	0,03	1
18	350	3	8	2,78	0,28	0,5	0,08	2
19	350	10	15	2,84	0,28	0,5	0,37	2
20	350	20	25	2,76	0,28	0,5	0,79	2
21	350	40	45	2,82	0,28	0,5	0,96	3
22	350	60	65	2,83	0,28	0,5	0,98	3

23	360	0	0	0	0	0	0	1
24	360	0	4	2,90	0,29	0,5	0,01	1
25	360	2	6	3,14	0,31	0,5	0,07	2
26	360	5	9	3,07	0,31	0,5	0,50	2
27	360	15	19	2,94	0,29	0,5	0,95	3
28	360	30	34	2,93	0,29	0,5	0,96	3
29	360	60	64	2,90	0,29	0,5	0,98	3

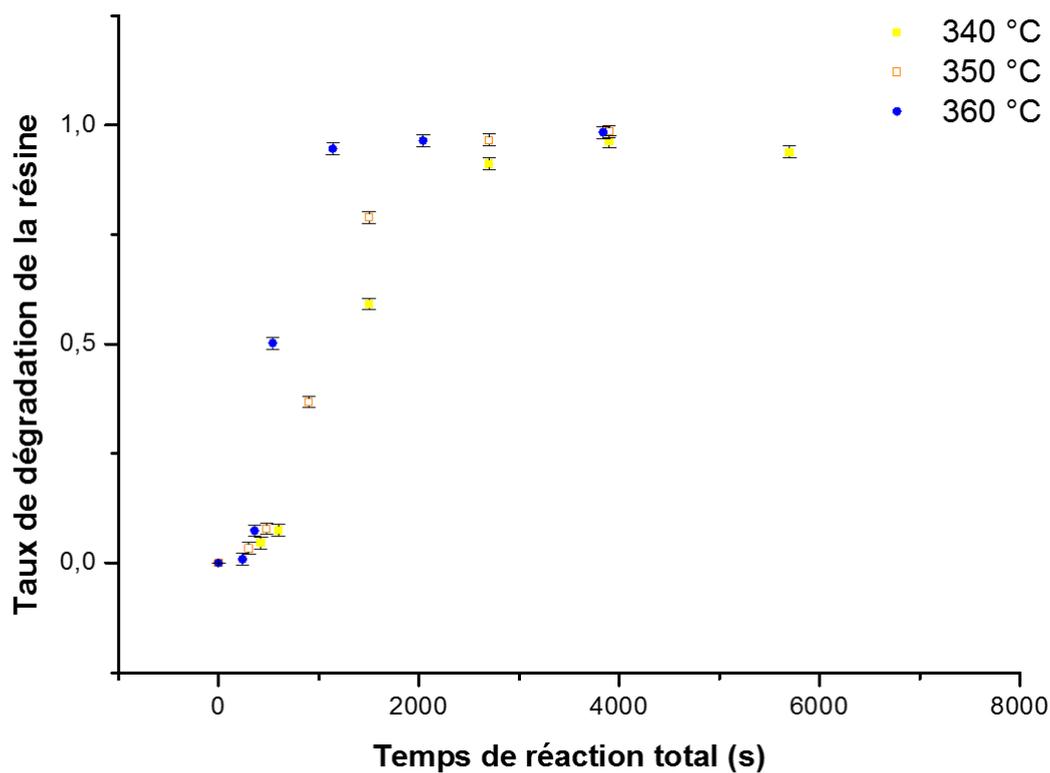


Figure G.1 – Cinétique de dégradation de la résine dans le composite CPP2.

Tableau G.2 – Coefficient de régression linéaire des différents modèles pour le composite CPP2.

Matériau	Modèle cinétique	R <sup>2</sup>
CPP2	AE3_1V	0,991
	AE3_2V	0,97
	« logistic »	0,998
	PT	0,93

Tableau G.3 – Constantes de vitesse de réaction du modèle AE3 à différentes températures pour le composite CPP2.

Matériau	Modèle cinétique	Température ( $^{\circ}C$ )	$R^2$	$K(s^{-1})$
CPP2	AE3	340	0,99	6,41E-4
		350	0,99	8,1E-4
		360	0,99	0,00156

Tableau G.4 – Constantes cinétiques du modèle AE3 déterminées pour le composite CPP2.

Matériau	Modèle cinétique	$E(Jmol^{-1}K^{-1})$	$A(s^{-1})$
CPP2	AE3_1V	$143 \times 10^3$	$9,47448 \times 10^8$
	AE3_2V	$202 \times 10^3$	$8,05276 \times 10^{13}$

Tableau G.5 – Constantes du modèle « logistic » à différentes températures pour le composite CPP2.

Matériau	Modèle cinétique	Température ( $^{\circ}C$ )	$R^2$	$A_1$	$A_2$	$x_0$	$p$
CPP2	« logistic »	340	0,997	0	1	1325	3,026
		350	0,999	0	1	1040	3,440
		360	0,997	0	1	542	5,756



## Étude de la cinétique globale de dégradation du composite CPP1

Tableau H.1: Plan d'expérience pour l'étude de la cinétique globale de l'hydrolyse du composite CPP1.

Essai N°	$T_{cons}$ ( $^{\circ}C$ )	$t_r$ ( $min$ )	$t_{total}$	$m_{composite}$ ( $g$ )	$ratio$	$\tau$	$\alpha$	Zone
1	330	0	0	0	0	0	0	1
2	330	0	5	2,42	0,24	0,5	0	1
3	330	5	10	2,51	0,25	0,5	0,61	2
4	330	15	20	2,50	0,25	0,5	0,83	2
5	330	25	30	2,47	0,25	0,5	0,89	2
6	330	35	40	2,41	0,24	0,5	0,92	3
7	330	60	65	2,40	0,24	0,5	0,94	3
8	330	90	95	2,35	0,24	0,5	0,94	3
9	330	180	184	2,62	0,26	0,5	0,96	3
10	340	0	0	0	0	0	0	1
11	340	0	5	2,64	0,26	0,5	0,43	2
12	340	2	7	1,68	0,17	0,5	0,66	2
13	340	5	10	2,49	0,25	0,5	0,82	2
14	340	15	20	2,57	0,26	0,5	0,93	3
15	340	35	40	2,51	0,25	0,5	0,98	3
16	340	65	70	2,61	0,26	0,5	0,99	3
17	360	0	0	0	0	0	0	1
18	360	0	5	2,41	0,24	0,5	0,84	2
19	360	2	7	2,42	0,24	0,5	0,84	2
20	360	5	10	2,46	0,25	0,5	0,93	3
21	360	15	20	2,43	0,24	0,5	0,96	3
22	360	30	35	2,46	0,25	0,5	0,98	3

23	360	60	65	2,47	0,25	0,5	0,99	3
----	-----	----	----	------	------	-----	------	---

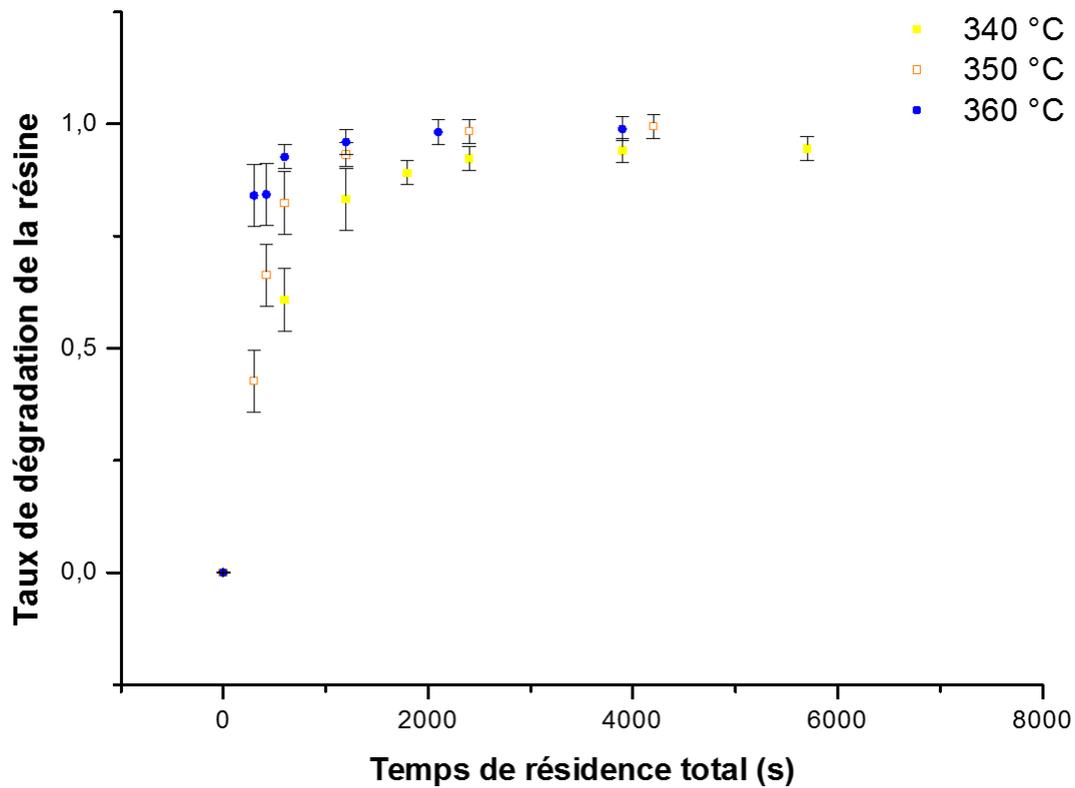


Figure H.1 – Cinétique de dégradation de la résine dans le composite CPP1.

Tableau H.2 – Coefficient de régression linéaire des différents modèles pour le composite CPP1.

Matériau	Modèle cinétique	R <sup>2</sup>
CPP1	AE3_1V	0,99
	AE3_2V	0,94
	« logistic »	0,998
	PT_1V	0,95
	PT_2V	0,94

Tableau H.3 – Constantes de vitesse de réaction du modèle AE3 à différentes températures pour le composite CPP1.

Matériau	Modèle cinétique	Température (°C)	R <sup>2</sup>	K(s <sup>-1</sup> )
CPP1	AE3	330	0,93	0,00163
		340	0,96	0,00249
		360	0,96	0,00399

Tableau H.4 – Constantes cinétiques du modèle AE3 déterminées pour le composite CPP1.

Matériau	Modèle cinétique	$E(Jmol^{-1}K^{-1})$	$A(s^{-1})$
CPP2	AE3_1V	$92 \times 10^3$	$1,7 \times 10^5$
	AE3_2V	$194 \times 10^3$	$9,2 \times 10^{13}$

Tableau H.5 – Constantes du modèle « logistic » à différentes températures pour le composite CPP1.

Matériau	Modèle cinétique	Température ( $^{\circ}C$ )	$R^2$	$A_1$	$A_2$	$x_0$	$p$
CPP1	« logistic »	330	0,997	0	1	428,1	1,416
		340	0,998	0	1	330,2	2,520
		360	0,998	0	1	74,5	1,118



## Étude de la cinétique globale de dégradation du composite CPNP

Tableau I.1 – Plan d'expérience pour l'étude de la cinétique globale de l'hydrolyse du composite CPNP.

Essai N°	$T_{cons}$ (°C)	$t_r$ (min)	$t_{total}$	$m_{composite}$ (g)	ratio	$\tau$	$\alpha$	Zone
1	330		0	0	0	0	0	1
2	330	0	5	1,36	0,14	0,5	0,04	1
3	330	5	10	1,36	0,14	0,5	0,33	2
4	330	15	20	1,36	0,14	0,5	0,58	2
5	330	25	30	1,36	0,14	0,5	0,65	2
6	330	35	40	1,38	0,14	0,5	0,66	2
7	330	60	66	1,37	0,14	0,5	0,74	2
8	330	90	95	1,38	0,14	0,5	0,84	2
9	330	180	185	1,37	0,14	0,5	0,88	2
10	340		0	0	0	0	0	1
11	340	0	5	1,38	0,14	0,5	0	1
12	340	2	7	1,37	0,14	0,5	0,42	2
13	340	5	10	1,35	0,14	0,5	0,62	2
14	340	15	22	1,36	0,14	0,5	0,73	2
15	340	35	42	1,35	0,14	0,5	0,78	2
16	340	65	72	1,38	0,14	0,5	0,86	2
17	340	90	94	1,34	0,13	0,5	0,93	3
18	340	180	184	1,39	0,14	0,5	0,90	3
19	360		0	0	0	0	0	1
20	360	0	7	1,36	0,14	0,5	0,70	2
21	360	2	9	1,35	0,13	0,5	0,63	2
22	360	5	12	1,39	0,14	0,5	0,78	2
23	360	15	22	1,36	0,14	0,5	0,82	2
24	360	30	37	1,37	0,14	0,5	0,96	3
25	360	60	67	1,36	0,14	0,5	0,98	3

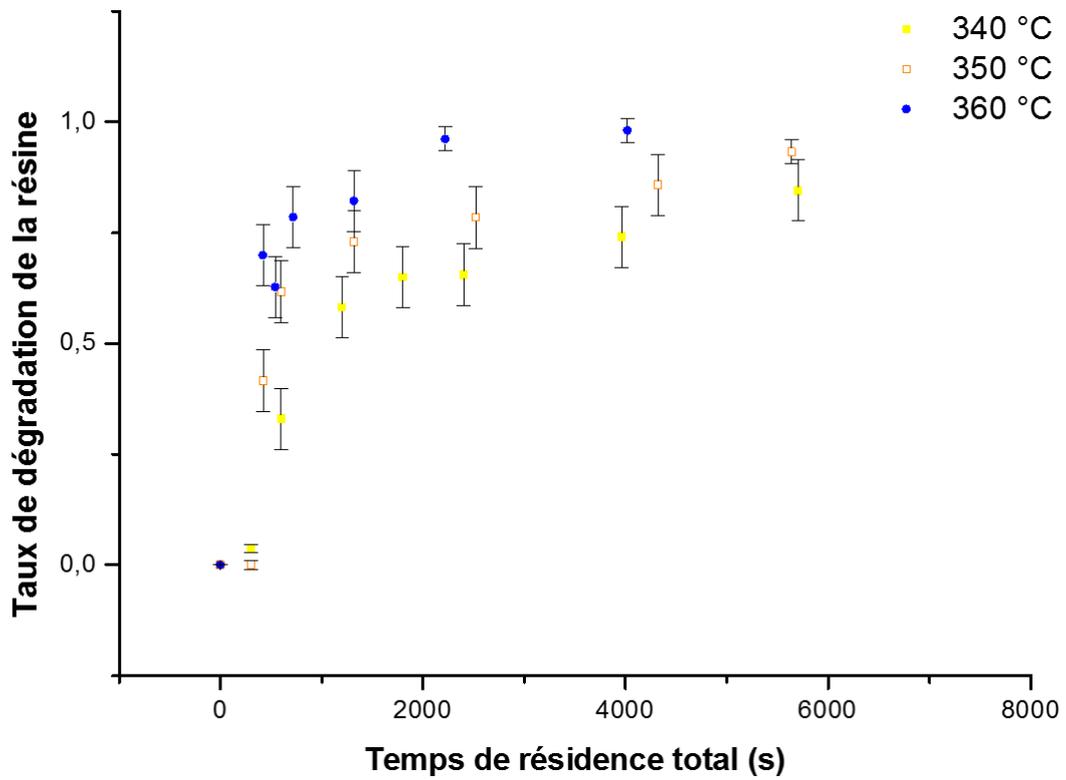


Figure I.1 – Cinétique de dégradation de la résine dans le composite CPNP.

Tableau I.2 – Coefficient de régression linéaire des différents modèles pour le composite CPNP.

Matériau	Modèle cinétique	R <sup>2</sup>
CPP1	AE3_1V	0,84
	AE3_2V	0,8
	« logistic »	0,94
	PT_1V	0,84
	PT_2V	0,8



## Étude de la cinétique globale de dégradation du composite FDV

Tableau J.1 – Plan d'expérience pour l'étude de la cinétique globale de l'hydrolyse du composite FDV

Essai N°	$T_{cons}$ (°C)	$t_r$ (min)	$t_{total}$	$m_{composite}$ (g)	ratio	$\tau$	$\alpha$	Zone
1	310	0	0	0	0	0	0	1
2	310	0	5	1,80	0,18	0,5	0	1
3	310	5	10	1,80	0,18	0,5	0,14	2
4	310	20	25	1,84	0,18	0,5	0,30	2
5	310	40	45	1,87	0,19	0,5	0,72	2
6	310	60	65	1,84	0,18	0,5	0,70	2
7	310	90	95	1,83	0,18	0,5	0,78	2
8	310	180	185	1,79	0,18	0,5	0,94	3
9	330	0	0	0	0	0	0	1
10	330	0	5	2,04	0,20	0,5	0,04	1
11	330	5	10	1,84	0,18	0,5	0,69	2
12	330	15	20	1,82	0,18	0,5	0,87	2
13	330	25	30	1,84	0,18	0,5	0,95	3
14	330	35	40	1,81	0,18	0,5	0,94	3
15	330	60	65	1,82	0,18	0,5	0,95	3
16	330	90	95	1,85	0,18	0,5	0,95	3
17	330	180	184	1,98	0,20	0,5	0,93	3
18	340	0	0	0	0	0	0	1
19	340	0	5	1,98	0,20	0,5	0,07	1
20	340	2	7	1,95	0,19	0,5	0,70	2
21	340	5	10	1,71	0,17	0,5	0,77	2
22	340	20	25	1,71	0,17	0,5	0,93	3
23	340	40	45	1,73	0,17	0,5	0,94	3
24	340	60	65	1,73	0,17	0,5	0,96	3
25	340	90	95	1,72	0,17	0,5	0,98	3

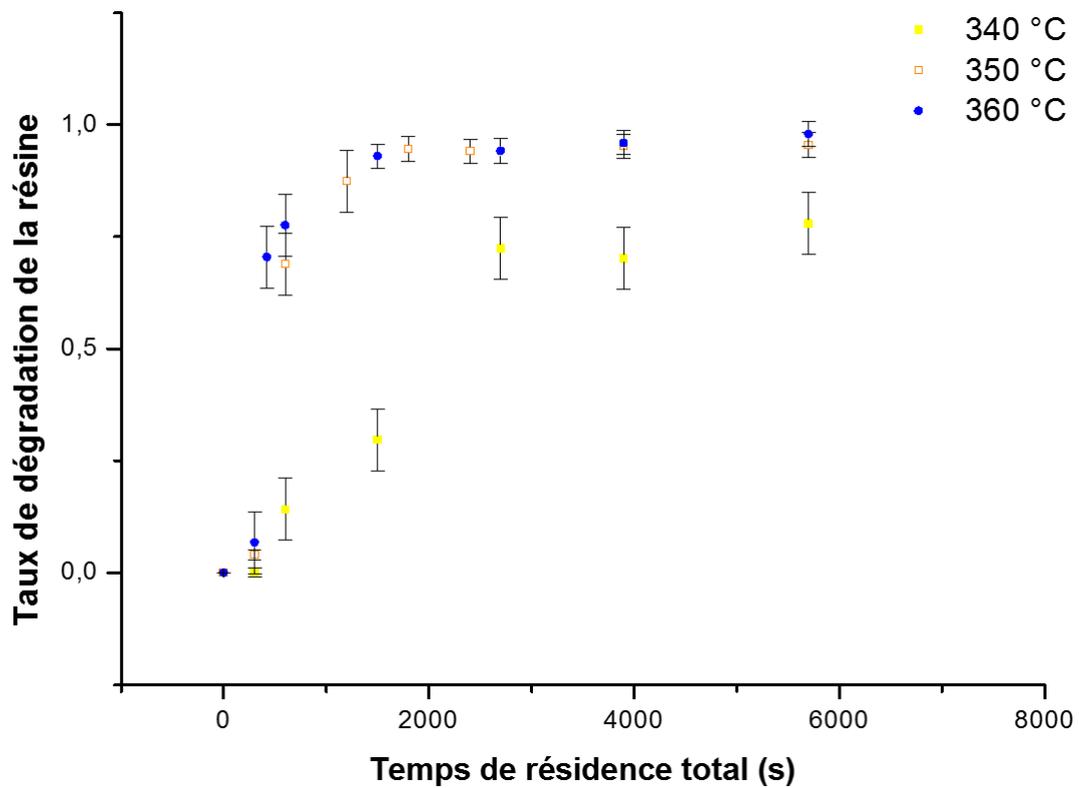


Figure J.1 – Cinétique de dégradation de la résine dans le composite FDV.

Tableau J.2 – Coefficient de régression linéaire des différents modèles pour le composite FDV.

Matériau	Modèle cinétique	R <sup>2</sup>
CPP1	AE3_1V	0,94
	AE3_2V	0,65
	« logistic »	0,95
	PT_1V	0,82
	PT_2V	0,97

## Références bibliographiques

- [1] Gendre L. Les grandes familles de matériaux composites. [http://eduscol.education.fr/sti/si-ens-cachan/ressources\\_pedagogiques/les-grandes-familles-de-materiaux-composites](http://eduscol.education.fr/sti/si-ens-cachan/ressources_pedagogiques/les-grandes-familles-de-materiaux-composites). Date de dernière consultation : 11.10.16.
- [2] Compositec. Les matériaux composites. <http://www.compositec.com/>. Date de dernière consultation : 11.10.16.
- [3] Gendre L. Matériaux composites et structures composites. [http://eduscol.education.fr/sti/si-ens-cachan/ressources\\_pedagogiques/materiaux-composites-et-structures-composites](http://eduscol.education.fr/sti/si-ens-cachan/ressources_pedagogiques/materiaux-composites-et-structures-composites). Date de dernière consultation : 11.10.16.
- [4] IdiComposites. <http://www.idicomposites.com/en/>. Date de dernière publication : 11.10.16.
- [5] Connor M.L. Characterization of recycled carbon fibers and their formation of composites using injection molding. Master's thesis, North Carolina State University, 2008.
- [6] Krawczak P. Recyclage des composites. *Techniques de l'ingénieur*, Mars 2012. Référence am5895.
- [7] Nakagawa T, Matsugi S, Hirota S, Miyazaki T, Yano H, Shibata K, Yabunouchi N, Yasuda Y, Itoh T, and Hidaka M. Enhanced and horizontal recycling of frp using subcritical water. *Journal of Network Polymer*, 30 :83–90, 2009.
- [8] Mounif E. *Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif : Etude de la rhéocinétique et Simulation numérique de l'écoulement*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2008.
- [9] Dupupet G. Fibres de carbone. *Techniques de l'ingénieur*, Avril 2008. Référence am5134.
- [10] Oliveux G. *Influence des conditions d'hydrolyse sous-critique sur le recyclage des matériaux composites fibres de verre / résine polyester insaturé - Influence des*

- conditions et de la structure de la résine sur les cinétiques réactionnelles*. PhD thesis, Université de Nantes, 2012.
- [11] Boutin M and Laisney A. Cours de matériaux de l'institut supérieur de plasturgie d'aleçon - le recyclage des matériaux composites. <https://fr.scribd.com/doc/48946421/Le-recyclage-des-materiaux-composites>, 2005. Date de dernière consultation : 11.10.16.
- [12] Verdu J. Action de l'eau sur les plastiques. *Technique de l'ingénieur*, (AM 3165), January 2000.
- [13] Keenan M.A and Smith D.A. Further aspects of the thermal degradation of epoxide resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 11 :1009–1026, 1967.
- [14] Patterson-Jones J.C. *Journal of Applied Polymer Science*, 19 :391, 1975.
- [15] Dang W, Kubouchi M, Sembokuya H, and Tsuda K. Chemical recycling of glass ber reinforced epoxyresin cured with amine using nitric acid. *Polymer*, 46 :1905–1912, January 2005.
- [16] Dang W, Kubouchi M, Yamamoto S, Sembokuya H, and Tsuda K. An approach of chemical recycling of epoxy resin cured with amine using nitric acid. *Polymer*, 43 :2953–2958, January 2002.
- [17] El Gersifi K, Destais-Orvoën N, Durand G, and Tersac G. Glycolysis of epoxide-amine hardened networks. i. diglycidylether/aliphatic amines model networks. *Polymer*, 44 :3795–3801, 2003.
- [18] Hua Y, Chunxiang L, Deqi J, and Xianglin H. Chemical degradation of tgddm/dds epoxy resin in supercritical 1-propanol : Promotion effect of hydrogenation on thermolysis. *Polymer Degradation and Stability*, pages 1–12, 2013.
- [19] El Ghazzaoui H. *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, École polytechnique de l'Université de Nantes, 2012.
- [20] Grenet J and Legendre B. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (dsc). *Techniques de l'ingénieur*, 2010. Référence p1205.
- [21] *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*. CRC Press, Boca Raton London New York Washington, D.C., 2003.
- [22] Knight C.C. *Recycling High-Performance Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites Using Sub- Critical And Supercritical Water*. PhD thesis, Florida State University, 2013.
- [23] Kasinee H and Hatsuo I. Thermal decomposition processes in aromatic amine-based polybenzoxazines investigated by tga and gc–ms. *Polymer*, 43 :4391–4402, 2002.
- [24] SPCforEXCEL. Experimental design techniques - part 1. <https://www.spcforexcel.com/knowledge/experimental-design/>

- experimental-design-techniques-part-1. Date de dernière consultation : 11.10.16.
- [25] Brown M.E. *Introduction to Thermal Analysis : Techniques and Applications*. Kluwer Academic, 2001.
- [26] Witten E, Kraus T, and Kuhnel M. Composites market report 2014 : Market developments, trends, challenges and opportunities, 2014.
- [27] Shama R.N, Simha T.G, Rao K.P, and Kumar R. Carbon composites are becoming competitive and cost effective. <https://www.infosys.com/engineering-services/white-papers/Documents/carbon-composites-cost-effective.pdf>, 2015. Date de dernière consultation : 11.10.16.
- [28] Jiang H. Key findings on airplane economic life : Boeing commercial airplanes. [http://www.boeing.com/assets/pdf/commercial/aircraft\\_economic\\_life\\_whitepaper.pdf](http://www.boeing.com/assets/pdf/commercial/aircraft_economic_life_whitepaper.pdf), 2013. Date de dernière consultation = 11.10.16.
- [29] Morin C, Loppinet-Serani A, Cansell F, and Aymonier C. Near- and supercritical solvolysis of carbon bre reinforced polymers (cfrps) for recycling carbon bers as a valuable resource : State of the art. *The Journal of Supercritical Fluids*, 66 :232–240, February 2012.
- [30] Aymonier C, Loppinet A, and Debeauvais A. Method for recovering organic fibers from a composite material, 2013.
- [31] Pinero-Hernanz R, Dodds C, Hyde J, Garcia-Serna J, Poliako M, Lester E, Cocero M.J, Kingman S, Pickering S, and Wong K.H. Chemical recycling of carbon bre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. *Composites*, 39, January 2007.
- [32] Pickering S, Kelly R.M, Kennerley J.R, Rudd C.D, and Fenwick N.J. A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. *Composites Science and Technology*, 60 :509–523, 2000.
- [33] Ruch F. Point sur le recyclage des thermodurcissables. [http://www.critt.fr/dbimages/document/fichier/469/RECYCLAGE\\_COMPOSITES\\_CETIM\\_CERMAT.pdf](http://www.critt.fr/dbimages/document/fichier/469/RECYCLAGE_COMPOSITES_CETIM_CERMAT.pdf). Date de dernière consultation = 11.10.16.
- [34] Pimenta S and Pinho S.T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications : Technology review and market outlook. *Waste Management*, 31 :378–392, 2011.
- [35] Union Européenne. Directive 2002/96/ce du parlement européen et du conseil.
- [36] Union Européenne. Directive 2000/53/ec of the european parliament and of the council.
- [37] Carberry W. Airplane recycling efforts. [www.boeing.com/commercial/aeromagazine](http://www.boeing.com/commercial/aeromagazine). Date de dernière consultation : 11.10.16.

- [38] Vinot P. Cours du mastère einte de l'icam de nantes-rappels de mécanique, 2013.
- [39] Peters S.T, editor. *Handbook of composites*. Chapman&Hall, second edition edition, 1998.
- [40] Chatain M. Matériaux composites :présentation générale. *Technique de l'Ingénieur*, 2013. Référence am5000.
- [41] Berreur L, De Maillard B, and Nösperger S. L'industrie française des matériaux composites, may 2002.
- [42] Berbain F and Chevalier A. Mise en oeuvre des composites - méthodes et matériels. *Techniques de l'ingénieur*, (a3720), Avril 1997.
- [43] Edward A.B. Characterization of reclaimed carbon fibers and their integration into new thermoset polymer matrices via existing composite fabrication techniques. Master's thesis, North Carolina State University, 2008.
- [44] Yang Y, Boom R, Irion B, Van Heerden D, Kuiper P, and De Wit H. Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing*, 51 :53–68, 2012.
- [45] Palmer J, Savage L, Ghita O.R, and Evans K.E. Sheet moulding compound (smc) from carbon bre recycle. *Composite : Part A*, 41 :1232–1237, May 2010.
- [46] Catherine J.Y. Recycling carbon fiber. patent number EP 2 152 487 B1.
- [47] Meyer L.O, K. Schulte, and Grove-Noelsen E. Cfrp-recycling following a pyrolysis route : Process optimization and potentials. *Journal of Composite Materials*, 43(9), January 2009.
- [48] Akonda M.H, Lawrence C.A, and Weager B.M. Recycled carbon bre-reinforced polypropylene thermoplastic composites. *Composites : Part A*, 43 :79–86, 2012.
- [49] Ushikoshi K, Komatsu N, and Sugino M. Recycling of cfrp by pyrolysis method. *Journal of the Society of Materials Science*, 44 :428–431, 1995.
- [50] Jiang G, Pickering S, Walker G.S, Wong K.H, and Rudd C.D. Surface characterisation of carbon bre recycled using uidised bed. *Applied Surface Science*, 254 :2588–2593, 2008.
- [51] Yip H, Pickering S, and C.D Rudd. Degradation of fibre length during the recycling of carbon fibre composite using a fluidised bed process. 2001. ICCM13, Beijing, 2001.
- [52] Oliveux G, Dandy L, and Leeke G. Current status of recycling of fibre reinforced polymers : review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materail Science*, 72 :61–99, July 2015.
- [53] Liu Y, Meng L, Huang Y, and Du J. Recyclingofcarbon/epoxycomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 95 :1912–1916, Avril 2004.
- [54] Liu Y, Liu J, Jiang Z, and Tang T. Chemical recycling of carbone fibre reinforced epoxy resin in subcritical water : Synergetic effet of phenol and koh on decomposition. *Polymer Degradation and Stability*, 97, January 2012.

- [55] Lee S-H, Choi H-O, Kim J-S, Lee C-K, Kim Y-K, and Ju C-S. Circulating ow reactor for recycling of carbon bre from carbon bre reinforced epoxy composite. *Polymer*, 28 :449–454, February 2011.
- [56] Xu P, Li J, and Ding J. Chemical recycling of carbon bre/epoxy composites in a mixed solution of peroxide hydrogen and n,n-dimethylformamide. *Composites Science and Technology*, 82 :54–59, 2013.
- [57] Marsh G. Carbon recycling : A soluble problem. *ReinforcedPlastics*, may 2009.
- [58] Tagaya H, Shibasaki Y, Kato C, Kadokawa J-I, and Hatano B. Decomposition reactions of epoxy resin and polyetheretherketone resin in sub- and supercritical water. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 6 :1–5, 2004.
- [59] Liu YY, Wei H, Wu S, and Guo Z. Kinetic study of epoxy resin decomposition in near-critical water. *Chemical Engeneering Technology*, 35(4) :713–719, 2012.
- [60] Bai Yo, Wang Z, and Feng L. Chemical recycling of carbon bers reinforced epoxy resin composites in oxygen in supercritical water. *Materials and Design*, 31 :999–1002, 2010.
- [61] Pinero-Hernanz R, Garcia-Serna J, Dodds C, Hyde J.R, Poliakoff M, Cocero M.J, Kingman S, Pickering S, and E Lester. Chemical recycling of carbon bre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *Journal of Subcritical Fluid*, 46 :83–92, February 2008.
- [62] Jiang G, Pickering S, Lester E.H, Turner T.A, Wong K.H, and Warrior N.A. Characterisation of carbon bres recycled from carbon bre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol. *Polymer*, 69 :192–198, 2009.
- [63] Hyde J.R, Lester E, Kingman S, Pickering S, and Wong K.H. Supercritical propanol, a possible route to composite carbon bre recovery : A viability study. *Composites :Part A*, 37 :2171–2175, 2006.
- [64] Okajima I, Watanabe K, and Sako T. Chemical recycling of carbon fiber reinforced plastic with supercritical alcohol. *Journal of Advanced Research in Physics*, 3, 2012.
- [65] Koufopoulos C.A, Maschio C, and Lucchesi A. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67, 1989.
- [66] Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72 :243–248, 2004.
- [67] Encinar J.M, Beltran F.J, Ramiro A, and Gonzalez J.F. Pyrolysis of two agricultural residues : Olive and grape bagasse. influence of particle size and temperature. *Biomass and Bioenergy*, 11 :397–409, 1996.

- [68] Karaduman A, Simsek E.H, Cicek B, and Bilgesu A. Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60 :179–186, 2001.
- [69] Luo S, Xiao B, Guo X, Hu Z, Liu S, and He M. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor : Influence of particle size on gasification performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 :1260–1264, 2009.
- [70] Hargis J.M and Grady B.P. Effect of sample size on isothermal crystallization measurements performed in a differential scanning calorimeter : A method to determine avrami parameters without sample thickness effects. *Thermochemica Acta*, 443 :147–158, 2006.
- [71] Billon N, Henaff V, Pelous E, and Haudin J.M. Transcrystallinity effects in high-density polyethylene. i. experimental observations in differential scanning calorimetry analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 86 :725–733, 2002.
- [72] Beaumont O and Schwob Y. Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23 :637–641, 1984.
- [73] Meredith J, Cozien-Cazuc S, Collings E, Carter S, Alsop S, J Lever, Coles S.R, Wood B.M, and Kirwan K. Recycled carbon bre for high performance energy absorption. *Composites Science and Technology*, 72 :688–695, 2012.
- [74] Fink K. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. Elsevier, March 2013.
- [75] Bardonnnet P. Résines époxydes (ep) - composants et propriétés. *Technique Ingénieur*, (a3465).
- [76] Enikolopiya N.S. New aspects of the nucleophilic opening of epoxide rings. *Pure and Appl Chem*, 48 :317–328, 1976.
- [77] Flammershein H.J. Kinetics and mechanism of the epoxide-amine polyaddition. *Thermochimica Acta*, 310 :153–159, 1998.
- [78] Franck E.U. Water and aqueous solutions at high pressures and temperatures.
- [79] Frenkel M, Chirico R.D, Diky V, XYQ Dong, and Muzny C. Thermodata engine (tde) : Software implementation of the dynamic data evaluation concept. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 45 :816–838, 2005.
- [80] Diky V, Muzny C.D, Lemmon E.W, Chirico R.D, and Frenkel M. Thermodata engine (tde) : Software implementation of the dynamic data evaluation concept. 2. equations of state on demand and dynamic updates over the web. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 47 :1713–1725, 2007.
- [81] Propriétés thermophysiques des systèmes fluides. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. Date de dernière consultation : 11.10.16.

- 
- [82] Franck E.U. Water and aqueous solutions at high pressure and temperature. *Pure and Applied Chemistry*, 24 :13–30, 1970.
- [83] Uematsu M and Franck E.U. Static dielectric constant of water and steam. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9 :1291–1306, 1980.
- [84] Yamaguchi T. Structure of subcritical and supercritical hydrogen-bonded liquids and solutions. journal of molecular liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 78 :43–50, 1998.
- [85] Gorbaty Y.E and Gupta R.B. The structural features of liquid and supercritical water. industrial engineering chemistry research. *The Journal of Chemical Physics*, 37 :3028–3035, 1998.
- [86] Lecointe D. *Caractérisation et simulation des processus de transferts lors d'injection de résine pour le procédé RTM*. PhD thesis, Université de Nantes, 1999.
- [87] *Heat Transfer : Basics and Practice*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2012.
- [88] Apicela A, Tessieri R, and De Cataldis C. Sorption modes of water in glassy epoxies. *Journal of Membrane Science*, 18, 1984.
- [89] Dutta S.S. Water absorption and dielectric properties of epoxy insulation. Master's thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2008.
- [90] Durier A-L. *Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2008.
- [91] Tcharkhtchi A, Bronnec P, and Verdu J. Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer*, 41(15), 2000.
- [92] Gaudichet-Morin E. *Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau*. PhD thesis, ENSAM, 2005.
- [93] Damian C, Escoubes M, and Espuche E. Gas and water transport properties of epoxyamine networks : influence of crosslink density. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 2001.
- [94] Dante M.A and Conley R.T. *Plastics Chem*, 24 :135, 1964.
- [95] Patterson-Jones J.C and Smith D.A. The thermal degradation of an amine-cured epoxide resin at temperatures between 200c. and 310c. *Journal of Applied Polymer Science*, 12 :1601–1620, 1968.
- [96] Maxwell I.D and Pethrick R.A. Low temperature rearrangement of amine cured epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, 5 :275–301, 1983.
- [97] Gong X, Kang H, Liu YY, and Wu S. Decomposition mechanisms and kinetics of amine/anhydride-cured dgeba epoxy resin in near-critical water. *RDS Advances*, 5 :40269–40282, 2015.
-

- [98] Popineau S, Rondeau-Mouro C, Sulpice-Gaillet C, and Shanahand M. Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *POLYMER*, 46, 2005.
- [99] Prinçaud M, Aymonier C, Loppinet-Serani A, Perry N, and Sonnemann G. Environmental feasibility of the recycling of carbon fibers from 2 cfrps by solvolysis using supercritical water. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2 :1498–1502, April 2014.
- [100] Quick introduction into recipe lcia methodology. <http://www.lcia-recipe.net/project-definition>. Date de dernière consultation : 10.10.16.
- [101] Exhume project website. <http://www.mace.manchester.ac.uk/our-research/researchthemes/innovative-manufacturing/research-projects/>. Date de dernière consultation : 10.10.16.
- [102] Thomason J, Jenkins P, and Liu Y. Glass fibre strength—a review with relation to composite recycling. *Fibers*, 4, May 2016.
- [103] Hedlung-Åström A. *Model for End of Life Treatment of Polymer Composite Materials*. PhD thesis, Royal Institute of Technology, Sweden, 2005.
- [104] Kritzer P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions : a review. *Journal of Supercritical Fluids*, 29 :1–29, 2004.
- [105] Kamimura A, Konno E, Yamamoto S, Watanabe T, Yamada K, and Tomonaga F. Improved method for the formation of recycled resins from depolymerized products of waste fiberreinforced plastics : simple and effective purification of recovered monomers by washing with water. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 11 :133–137, 2009.
- [106] Levchik S, Camino G, Costa M.P Luda an L, Costes B, Henry Y, Muller G, and Morel E. Mechaistic study of thermal behaviour and combstion performance of epoxy resins. ii.tgddm/dds system. *Polymer Degradation and Stability*, 48 :359–370, 1995.
- [107] Final report summary - eurecomp (recycling thermoset composites of the sst). [http://cordis.europa.eu/result/rcn/54152\\_en.html](http://cordis.europa.eu/result/rcn/54152_en.html). Date de dernière consultation : 11.10.16.
- [108] Kubota H. Curing of highly reactive polyester resin under. *Journal of Applied Polymer Science*, 19 :2279–2297, 1975.
- [109] Alongi J and Malucelli G. Heat and moisture transfer in sol-gel treated cotton fabrics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111 :459–465, 2013.
- [110] Stoliarov S.I and Walters R.N. Determination of the heats of gasification of polymers using differential scanning calorimetry. *Polymer Degradation and Stability*, 93 :422–427, 2008.

- 
- [111] Peterson J.D, Vyazovkin S, and Wight C.A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 :775–784, 2001.
- [112] Erceg M, Kovacic T, and Klaric I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. polymer degradation and stability. *Polymer Degradation and Stability*, 90 :313–318, 2005.
- [113] Hirose S, Hatakeyama T, and Hatakeyama H. Glass transition and thermal decomposition of epoxy resins from the carboxylic acid system consisting of ester-carboxylic acid derivatives of alcoholysis lignin and ethylene glycol with various dicarboxylic acids. *Thermochimica Acta*, 431 :76–80, 2005.
- [114] Kissinger H. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29 :1702–1706, 1957.
- [115] PlasticVision. Calorimétrie différentielle à balayage (dsc).
- [116] Simenou G, Bailleul J-L, Le Gal La Salle E, and Bellettre J. Heat transfer analysis during the hydrothermal degradation of an epoxy resin using differential scanning calorimetry (dsc). *Journal Of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125 :861–869, 2016. Published.
- [117] Sestak J and Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reaction at increasing temperatures. *Thermochemica Acta*, 3 :1–12, 1971.
- [118] Khawam A and Flanagan D.R. Solid-state kinetic models : Basics and mathematical fundamentals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 35(110) :17315–17328, 2006.
- [119] De Bruijn T.J.W, De jong W.A, and Van Den Berg P.J. Kinetic parameters in avrami—erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments. *Thermochimica Acta*, 45 :315–325, 1982.
- [120] Strømme K.O. On the application of the avrami-erofeev equation in non-isothermal reaction kinetics. *Thermochimica Acta*, 97 :363–368, 1986.
- [121] Rakotomalala R. *Pratique de la Régression Logistique : Régression Logistique Binaire et Polytomique*. CRC Press, Boca Raton London New York Washington, D.C., 2003.
- [122] Ntoutoume Obiang-Ndong F. Scoring crédit : une application comparative de la régression logistique et des réseaux de neurones. Master's thesis, Université Cheikh Anta Diop (UCAD), 2006.
- [123] Classification et étiquetage harmonisés européen des substances chimiques cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction selon les critères de clp au 10 août 2015. <http://www.prc.cnrs-gif.fr/IMG/pdf/cmr-clp-atp7-FR.pdf>. Date de dernière consultation : 11.10.16.
-

- [124] Lee K, Noh N, Shin D, and Seo Y. Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent fcc catalyst. *Polymer Degradation and Stability*, 78 :539–544, July 2002.
- [125] Leisegang E.C and Stephen A.M. The thermal degradation in vacuo of an amine-cured epoxide resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 14 :1961–1981, 1970.
- [126] Guyot A. Recent developments in the thermal degradation of polystyrene a review. *Polymer Degradation and Stability*, 15 :219–235, 1986.
- [127] Braun D, Von Gentz W, and Rudolf A.P. Hydrogenolytic degradation of thermosets. *Polymer Degradation and Stability*, 74 :25–32, 2001.
- [128] Costa L and Gamino G. The effect of the chemical structure of chain ends on the thermal degradation of polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*, 14 :85–93, 1986.
- [129] Douglas Montgomery. *Design and analysis of experiments*. John Wiley and sons INC, 4ème édition édition, 2001.
- [130] Hinkelmann K and Kempthorne O. *Design and analysis of experiments : Volume 2 Advanced Experimental Design*. John Wiley and sons INC, 2005.
- [131] Dean A and Voss D. *Design and analysis of experiments : Volume 2 Advanced Experimental Design*. Springer, 1999.
- [132] Goupy J. Les plans d'expériences. *MODULAD*, (51), 2006.
- [133] Lepadatu D. *Optimisation des procédés de mise en forme par approche couplée plans d'expériences, éléments finis et surface de réponse*. PhD thesis, Université d'Angers, 2008.
- [134] Govaerts B. Plans d'expérience pour l'estimation de surfaces de réponse.
- [135] SPCforEXCEL. Experimental design techniques - part 2. <https://www.spcforexcel.com/knowledge/experimental-design/experimental-design-techniques-part-2>. Date de dernière consultation : 11.10.16.
- [136] Coe R. It's the effect size, stupid : What effect size is and why it is important, 2002.
- [137] Standard test method for water absorption of plastics. *ASTM International*, (D570-98).
- [138] Li L, Yu Y, Wu Q, Zhan G, and Li S. Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins. *Corrosion Science*, 51 :3000–3006, 2009.







# Thèse de Doctorat

Gidéon SIMENOU

Etude du recyclage par hydrolyse des matériaux composites  
à fibres de carbone et à matrice époxyde issus de la filière aéronautique

Study of the hydrolysis process of carbon fibers reinforced epoxy (CFRE)  
from the aeronautics industry

## Résumé

Plusieurs voies de recyclage des matériaux composites ont été explorées en France comme à l'étranger. La solvolysse est l'un des procédés permettant de séparer les renforts de la matrice et d'obtenir des fibres présentant des propriétés mécaniques et morphologiques proches des fibres vierges. Le procédé de solvolysse en solvant aqueux (hydrolyse), à haute température (> 300 °C) et haute pression (> 100 bar), en réacteur batch a été étudié. Notre étude a été réalisée sur un panel de 5 différents déchets de matériaux composites, à fibres de carbone et à matrice époxyde, issus de l'industrie aéronautique, et représentatifs des déchets générés dans cette filière. Ces travaux de thèse ont pour objectifs de répondre à des problématiques industrielles et scientifiques clairement identifiées. La démarche adoptée consiste, à réaliser une étude globale, visant à comprendre et expliquer les interactions entre le matériau traité et son environnement au cours du procédé d'hydrolyse. Pour les 5 composites étudiés, nous avons ainsi :

- identifié les paramètres permettant le contrôle du procédé ;
- identifié des modèles cinétiques globaux, permettant de prédire l'efficacité du procédé ;
- étudié l'effet du changement d'échelle volumique du réacteur d'hydrolyse, de 20 ml à 20 l ;
- mis en évidence des différences significatives de comportement en hydrolyse des 5 matériaux composites ;
- mis en évidence les phénomènes thermiques se produisant au cours du procédé d'hydrolyse ;
- proposé des chemins et des mécanismes de dégradation pour une des résines.

Des préconisations claires en termes de contrôle du procédé ont été données pour les 5 matériaux composites étudiés. Elles permettent de fournir des clés pour le contrôle et l'amaîtrise effectifs du procédé d'hydrolyse, facilitant ainsi le passage à l'échelle préindustrielle.

**Mots clés :** hydrolyse, haute température, haute pression, epoxy, industrie aeronautique

## Abstract

Since the 2000's, many recycling processes have been developed, to tackle the growing concern about the increase in the production of composite wastes. The solvolysis process is one of the most efficient regarding the quality of the recycled fibres. The high temperature (>300 °C) and high pressure (>100 bar) hydrolysis (aqueous solvolysis) process, in batch condition, has been investigated for the recovery of fibres. This study was performed on 5 different carbon fibres reinforced epoxy (CFRE) wastes, collected from both production and end-of-life wastes of the aeronautics industry. Even though this process has been previously studied in the literature, many industrial and scientific issues were identified. A comprehensive approach has been used to tackle these issues, in order to understand and explain the overall interactions between the treated material and its environment during the hydrolysis process. This approach, applied to the 5 different composite wastes has resulted in :

- the identification of parameters allowing the process control ;
- the identification of global kinetic models, allowing the prediction of the process efficiency ;
- the study of the effect of the change in the reactor scale, from 20 ml to 20 l ;
- the highlighting of the significant differences in the hydrolysis effectiveness of the 5 composites ;
- the highlighting of the thermal phenomena occurring during the hydrolysis process ;
- the suggestion of possible degradation paths and mechanisms for one of the resins.

Clear recommendations in terms of process control have been given for the 5 studied composite materials. They provide keys for the effective control of the hydrolysis process, thereby facilitating the transition to the pre industrial scale.

**Keywords:** hydrolysis, high temperature, high pressure, CFRE, aeronautic industry