



Citation for published version:

Oliveux, G, Le Gal La Salle, E, Bailleul, JL, Heard, PJ, Ball, RJ, Hallam, KR & Ghita, O 2010, 'Recyclage par solvolysse des matériaux composites thermodurcissables du transport de surface' Paper presented at Materiaux 2010, Nantes, France, 18/10/10 - 22/10/10, .

Publication date:

2010

Document Version

Early version, also known as pre-print

[Link to publication](#)

University of Bath

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Recyclage par solvolysse des matériaux composites thermodurcissables du transport de surface

Géraldine OLIVEUX^(a,b), Eric LE GAL LA SALLE^(b), Jean-Luc BAILLEUL^(a),
Peter J. HEARD^(c), Richard J. BALL^(c), Keith R. HALLAM^(c), Oana GHITA^(d)

(a) Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN), UMR CNRS 6607, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, geraldine.oliveux@etu.univ-nantes.fr, jean-luc.bailleul@univ-nantes.fr

(b) Laboratoire Energétique, Mécanique et Matériaux (LE2M) de l'Institut Catholique des Arts et Métiers de Nantes (ICAM), geraldine.oliveux@icam.fr, eric.legallasalle@icam.fr

(c) Interface Analysis Centre, University of Bristol, UK, peter.heard@bristol.ac.uk, richard.ball@bristol.ac.uk, k.r.hallam@bristol.ac.uk

(d) College of Engineering, Maths and Physical Sciences, University of Exeter, UK, O.Ghita@exeter.ac.uk

RESUME:

Le recyclage de matériaux composites thermodurcissables à fibres de verre est étudié ici par solvolysse. Ce procédé de dépolymérisation thermochimique permet de séparer puis récupérer les fibres d'un côté et les produits issus de la dégradation de la résine de l'autre (plus éventuellement des charges, inserts...). L'étude présentée ici s'intéresse en particulier à l'hydrolyse en condition sous-critique ($T < 374^{\circ}\text{C}$ et $P < 221\text{bars}$). L'influence des paramètres du procédé a été étudiée par une approche « plan d'expériences » en réacteur batch. Dans ces conditions un post-traitement est indispensable afin de débarrasser les fibres des résidus de dégradation qui les enduisent et les rendent cassantes.

MOTS-CLES : polyester insaturé, fibres de verre, dépolymérisation, solvolysse

1. Introduction

Les questions relatives au recyclage deviennent une préoccupation de plus en plus importante par rapport au respect de l'environnement. Le critère de recyclabilité est aujourd'hui aussi important que les critères de performance et de coût des matériaux composites. C'est pourquoi une méconnaissance sur ce point constitue un frein à leur développement et à leur utilisation plus étendue à tous les domaines.

Actuellement ces matériaux non dégradables sont majoritairement enfouis en fin de vie. Or les décharges et centres d'enfouissement sont saturés et les répercussions sanitaires et environnementales sont déjà perceptibles. Le coût économique des procédés de recyclage permettant une valorisation de ces déchets n'encourage pas leur développement à l'heure actuelle et rien n'a jusqu'à ce jour réellement contraint ou encouragé les industriels à fournir des efforts en ce sens. Toutefois des directives européennes existent (directives 99/31/EC et 2000/53/EC), qui interdisent totalement la mise en décharge des déchets considérés comme non ultimes. Elles imposent qu'à partir de 2015 85% de la masse de tous les véhicules en fin de vie doivent être recyclés et les matériaux récupérés valorisés. Sur les 15% restant, 10% doivent être convertis en énergie et 5% au maximum peuvent être mis en décharges.

La non-recyclabilité actuelle des composites thermodurcissables et les obligations imposées par les réglementations peuvent alors amener les fabricants à leur préférer des matériaux alternatifs plus facilement recyclables. C'est donc le développement et la pérennité de la filière composite qui sont en jeu.

Le recyclage des matériaux composites fait l'objet d'un intérêt grandissant depuis une vingtaine d'années et est aujourd'hui en plein essor. Les études ont porté sur différents types de technologies [1]. Les procédés utilisés peuvent être mécaniques, à l'exemple du broyage. Certains procédés peuvent également être plutôt thermiques comme la pyrolyse ou plutôt chimiques comme la solvolysse.

Les procédés de type broyage réduisent les déchets de matériaux composites en produits de différentes tailles qui peuvent être utilisés en tant que charge ou renforcement partiel d'un nouveau matériau composite [2]. Les procédés thermiques sont mis en œuvre à température très élevée, supérieure à 500°C et les fibres obtenues peuvent être très dégradées, en particulier les fibres de verre [2]. Elles sont donc difficilement réutilisables dans leur cycle originel. Par ailleurs la partie organique issue de la dégradation de la résine est constituée essentiellement d'huiles pouvant être réutilisées principalement comme combustible.

Par contre les procédés chimiques sont mis en œuvre à des températures inférieures à celles de la pyrolyse mais sous pression. Ils utilisent des solvants assurant un milieu chimiquement réactif et un meilleur transfert thermique et de masse. Il est alors possible de récupérer tout ou partie des composants initiaux : fibres

éventuellement non endommagées, produits de la dégradation de la matrice potentiellement réutilisables pour la synthèse de nouvelles résines, et les charges, inserts ou autres composants.

Dans cet article nous nous intéressons au recyclage des composites du transport de surface principalement. Ces derniers sont essentiellement à base de résine polyester. Dans la littérature, différents solvants ont été étudiés pour la dégradation des polyesters insaturés : l'eau, l'acide acétique, des alcools, des amines et souvent en présence d'un catalyseur [3-6]. Parmi ces solvants, l'eau constitue un choix intéressant pour des raisons d'écologie, de disponibilité, de coût et de sécurité. De plus suivant les conditions du procédé (températures et pressions) ses propriétés physico-chimiques évoluent de telle sorte que le milieu favorise soit des réactions ioniques soit des réactions radicalaires. On dit de l'eau qu'elle est un solvant ajustable. C'est pourquoi les chimistes montrent un intérêt croissant pour l'eau en tant que solvant et milieu réactionnel dans les domaines sous-critique ($T < 374^{\circ}\text{C}$ et $P < 221\text{bars}$), subcritique ($T < 374^{\circ}\text{C}$ et $P > 221\text{bars}$) et supercritique ($T > 374^{\circ}\text{C}$ et $P > 221\text{bars}$), cela pour des réactions de synthèse, de liquéfaction (biomasse par exemple) ou de dégradation en particulier des polymères.

Nous présentons ici l'étude de l'hydrolyse en conditions sous-critiques de résines à base de polyester insaturé constituantes d'un matériau composite à fibres de verre. Nous avons d'abord cherché à déterminer la fenêtre du procédé pour une résine commerciale représentative. L'influence des paramètres du procédé est étudiée ici en analysant le taux de résine dégradée ainsi que la qualité visuelle des fibres. La finalité est d'aboutir aux valeurs optimales des paramètres permettant d'atteindre le meilleur compromis entre taux de résine dégradée, qualité des fibres et nature des produits de décompositions. Ce compromis devra être défini selon les besoins des réutilisateurs et les contraintes de mise en œuvre industrielle.

II. Expérimentations

II.1. Matériau étudié et solvant :

Les échantillons sont prélevés dans une plaque réalisée, au laboratoire GAIKER (ESP), à partir de matériaux représentatifs du domaine de la construction nautique et infusée dans des conditions proches de la réalité. Les échantillons solvolysés mesurent environ 40mm x 40mm. Ils contiennent 37,5% de résine et 62,5% de fibres, en masse. La résine utilisée est la Synolite 8488-G-2 fabriquée par DSM[®]. Elle est constituée d'un pré-polymère de polyester insaturé sur une base dicyclopentadiène (DCPD) en solution dans du styrène. La polymérisation est réalisée en conditions ambiantes pendant 78 à 92 minutes, sans post-cuisson.

Le renfort (Tableau 1) est un tissu biaxial ($0^{\circ}/90^{\circ}$) fabriqué par Owens Corning[®] et constitué de fibres de verre E Advantex[®] et de verre E standard. Deux plis de fibres longues, unidirectionnels (UD) à 0° et à 90° , et un pli de mat sont cousus entre eux par du fil de polyester. Les plaques sont constituées de 3 plis de ce tissu.

Pli UD 0°	Pli 90°	Mat
Diamètre filament : 17 μm	Diamètre filament : 9 μm	Diamètre filament : 13 μm
Densité linéaire : 2400tex	Densité linéaire : 136tex	Densité linéaire : 2400tex
Masse surfacique : 1133g/m ²	Masse surfacique : 70g/m ²	Masse surfacique : 60g/m ²
Référence : 2400TEX / 111A	Référence : EC-9 136	Référence : 2400TEX 495EP

Tableau 1 : Caractéristiques du pli UD du renfort

Le solvant de référence est ici de l'eau distillée sur verre de pH 5-6 provenant de Labogros-Grosseron. Afin d'étudier l'influence d'un catalyseur basique nous avons utilisé des pastilles de soude dissoutes dans de l'eau distillée pour atteindre la concentration désirée. Un catalyseur acide n'a pas été envisagé car ces conditions sont néfastes en termes de corrosion pour le réacteur.

II.2. Réacteur et système

L'installation utilisée comprend un autoclave batch non-agité de volume 587mL en acier inoxydable 316L chauffé par induction. La pression dans la cuve est mesurée à l'aide d'un manomètre ayant une précision de 5bars. La consigne de chauffage est régulée sur la température de la surface extérieure de la cuve. Un second thermocouple permet la mesure de la température dans l'enceinte. L'installation est dimensionnée pour une pression maximale de 270bars à une température de 510°C .

Le refroidissement est assuré par une circulation d'air comprimé dans une tuyère positionnée autour de l'enceinte. Il faut approximativement, selon le volume initial d'eau dans le réacteur et la température de consigne sur le flan, 12 minutes pour atteindre une température intérieure de 350°C . Après un éventuel palier en température, il faut environ 30 minutes de refroidissement pour descendre sous les 100°C .

II.3.Appareils de mesure

II.3.1.Pesées

Les échantillons sont pesés avant et après solvolyse (rinçage inclus) sur une balance Sartorius A200S-*F1 de sensibilité 10^{-4} g. La masse de résine perdue est définie par la différence entre ces deux pesées. Les valeurs de masse relevées sont données avec une précision de 0,1g afin de tenir compte des pertes au cours du processus (fibres restées au fond du réacteur, perdues au cours de la phase de rinçage).

II.3.2.Analyse MEBE et ToF-SIMS des fibres¹

Les fibres de verres sont observées au Microscope Electronique à Balayage Environnemental (ESEM ou MEBE) afin 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 5Torr) et inondée trois fois pour introduire de la vapeur d'eau. Les images ont alors été acquises en utilisant une tension d'accélération de 20kV. Les échantillons sont montés sur des supports-pinnules de diamètre 12mm.

Une analyse de la surface des fibres est réalisée par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) pour déterminer les composants chimiques présents à la surface. Ainsi il est possible de détecter la présence éventuelle de résidus de résine dégradée et l'état de l'ensimage des fibres. Les spectres d'ions positifs et négatifs ont été enregistrés pour chaque échantillon par l'appareil Vacuum Generators IX23LS avec un canon à ion gallium et un analyseur d'énergie Poschenreider. Les analyses ont été réalisées dans les conditions du Tableau 2.

Faisceau d'ions :	Energie 20keV et 1nA
Pulsation du faisceau d'ions :	Durée 30nsec et fréquence 10kHz
Acquisition :	$1,6 \cdot 10^6$ pulsations / spectre
Neutralisation :	Canon à électron utilisé selon spécifications
Vide :	Pression $5 \cdot 10^{-9}$ mBar durant les analyses

Tableau 2 : Conditions d'analyses ToF-SIMS

L'analyse ToF-SIMS permet d'atteindre, au maximum, les deux premières couches atomiques ou moléculaires d'une surface. L'aire analysée pour chaque échantillon représente environ 0,3mm².

II.4.Plan d'expériences

L'approche par plan d'expériences a été utilisée afin d'étudier l'influence des différents paramètres de mise en œuvre de la solvolyse sur l'efficacité du procédé (qualité et quantité). L'objectif de ce plan est également de définir dans un premier temps la fenêtre du procédé adaptée au matériau considéré dans le domaine sous-critique de l'eau. Les autres domaines font l'objet d'une étude en cours.

L'étude bibliographique [3-14] préalable a permis d'identifier les paramètres influents ainsi que leurs niveaux, soit : la température du milieu réactionnel, la durée du traitement, le ratio masse de composite sur volume d'eau dans l'enceinte en g/mL et l'ajout ou non de soude (la solution préparée a une concentration de 0,2mol.L⁻¹). La pression est ici un paramètre induit par le couple température – volume d'eau sur volume de l'enceinte, elle n'est donc pas contrôlée mais juste relevée. Le Tableau 3 présente les niveaux retenus pour ces différents paramètres.

Sous-critique	T°C	durée (min)	m / V (g/mL)	[NaOH] (mol.L-1)
min	250	5	0,05	0
max	350	30	0,3	0,2

Tableau 3 : Niveaux des paramètres contrôlés

L'efficacité de l'hydrolyse est jugée ici selon deux critères :

- le *taux de résine retirée* par rapport à la quantité de résine initialement présente dans le composite,
- la *qualité des fibres* obtenues en termes de propreté et d'état de surface.

Un plan factoriel complet 2⁴ plus 1 point central a été retenu avec les 4 facteurs définis sur 2 niveaux et la réponse en taux de résine retirée, comme indiqué dans le Tableau 4.

¹ Ces analyses sont réalisées par l'Université de Bristol sous la conduite du Dr Keith R. Hallam. Certains échantillons ont également été analysés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) par l'Université d'Exeter sous la conduite du Dr Oana Ghita.

Les différentes fractions, liquides et solides, sont récupérées à l'issu d'une réaction de solvolysse après refroidissement. Les fractions solides sont constituées des fibres, des résidus de résine dégradée ou non accrochés aux fibres et des substances goudroneuses, dans nos conditions. Un rinçage permet ensuite de séparer au mieux les fibres et les goudrons.

III. Résultats et discussion

III.1. Influence des conditions de réaction sur le taux de dégradation

Les résultats du plan d'expériences, donnés dans le Tableau 4, ont été traités sous le logiciel d'analyse statistique *Statgraphics® Plus 4.0* pour étudier l'influence de nos 4 paramètres sur le critère « taux de dégradation ». La Figure 1 présente l'influence sur le taux de résine retirée d'une modification d'un paramètre de son niveau bas à son niveau haut, les autres paramètres restant à une valeur moyenne.

Essai :	Paramètres contrôlés :				Param. Induit :	Composite :		
	T°C	Durée (min)	Ratio masse de composite / V eau distillée (g/mL)	[NaOH] (mol.L-1)	Pression (bar)	Masse initiale (g)	Masse finale (g) : masse de fibres récupérées après nettoyage	Taux de résine éliminée après nettoyage (%)
1-1-1	250	5	0,05	0	45	12,56	11,91	14%
1-1-2	250	5	0,05	0,2	47,5	6,65	6,15	20%
1-1-3	250	5	0,3	0	45	35,76	34,78	7%
1-1-4	250	5	0,3	0,2	43	40,46	38,82	11%
1-1-5	250	30	0,05	0	45	6,86	6,32	21%
1-1-6	250	30	0,05	0,2	40	11,48	10,02	34%
1-1-7	250	30	0,3	0	40	40,84	38,42	16%
1-1-8	250	30	0,3	0,2	45	40,15	37,72	16%
1-1-9	350	5	0,05	0	165	5,54	3,67	90%
1-1-10	350	5	0,05	0,2	160	12,74	9,88	60%
1-1-11	350	5	0,3	0	160	39,57	29,30	69%
1-1-12	350	5	0,3	0,2	160	16,79	11,42	85%
1-1-13	350	30	0,05	0	175	10,35	6,87	90%
1-1-14	350	30	0,05	0,2	180	7,51	6,82	25%
1-1-15	350	30	0,3	0	170	43,37	32,75	65%
1-1-16	350	30	0,3	0,2	145	14,50	9,61	90%
1-1-17	300	17,5	0,175	0,1	85	25,20	18,90	67%
1-1-18	275	120	0,2	0	60	30,67	25,09	48%

Tableau 4 : Résultats du plan d'expériences sous-critiques en taux de résine éliminée

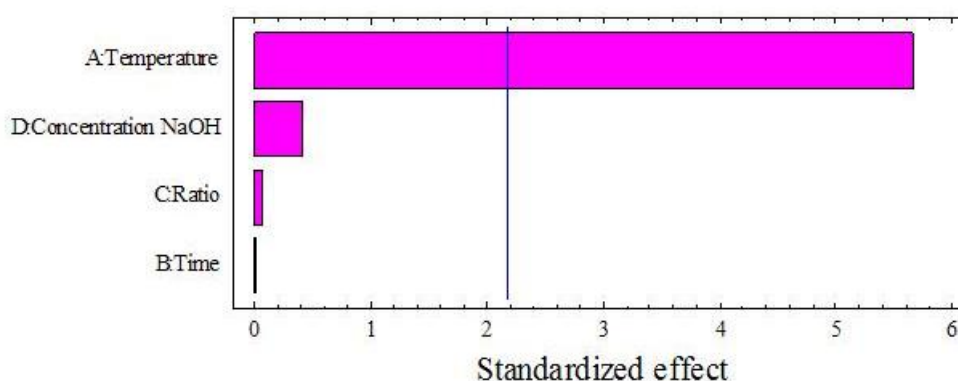


Figure 1 : Graphe des effets standardisés du 1^{er} ordre pour un interval de confiance de 95% des paramètres sur la réponse « Taux de résine retirée »

III.1.1. Influence de la température

La température apparaît clairement comme le paramètre le plus influent sur l'efficacité de la solvolysse. Les résultats présentés dans le Tableau 4 montrent qu'à 250°C – essais 1-1-1, 3, 5 et 7 – le composite est encore très peu dégradé, quelle que soit la durée. Cette température peut être considérée comme la valeur minimale de la fenêtre du procédé. A 275°C, le taux de résine éliminée en 2h atteint seulement 48%.

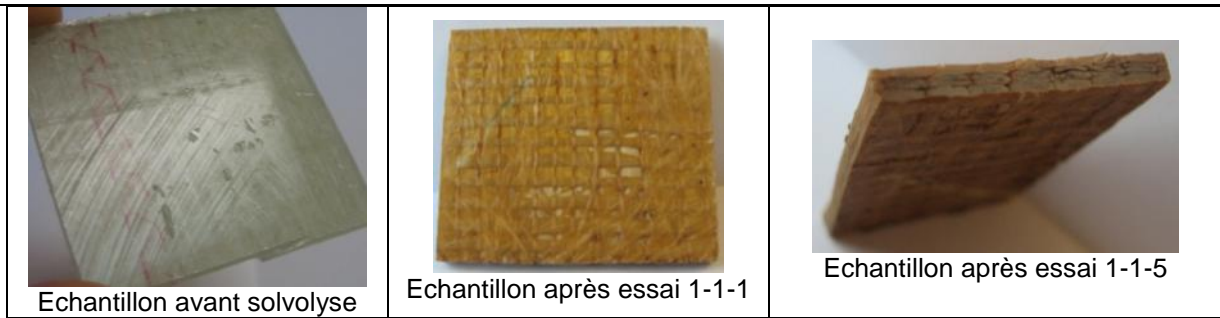


Figure 2 : Etat des échantillons après solvolyse à 250°C

Sur les photographies Figure 2, on peut constater que les surfaces sont légèrement dégradées à 250°C. En prolongeant la durée de 5 à 30 minutes, on remarque un début de séparation des plis. En revanche à 350°C sur un palier de 5 minutes, les plis sont bien séparés, comme on peut le voir sur la Figure 3. Les fibres ressortent brunies et, après nettoyage, elles retrouvent leur aspect d'origine.



Figure 3 : Fibres après essai 1-1-9

Si on prolonge la durée de traitement jusqu'à 30 minutes, le taux de résine éliminée n'augmente pas significativement voire diminue (comparaison des essais 1-1-9 et 13, 1-1-11 et 1-1-15). Au cours des essais 1-1-11, 13 et 15 la quantité de goudron formé est importante. Le nettoyage des fibres s'avère difficile, ainsi pour les essais à 350°C les résultats en taux de résine éliminée en sont impactés.

III. 1.2. Influence de la durée

En général la vitesse d'une réaction chimique augmente avec la température mais on s'attendait également à un effet significatif de la durée. Ici, d'après les résultats obtenus, la durée de la réaction n'apparaît pas comme un paramètre influent. Mais cela s'explique aussi par le fait que les niveaux de température étudiés sont assez éloignés par rapport aux niveaux retenus pour la durée. Ainsi à 250°C la résine est peu éliminée au bout de 5 minutes alors qu'à 350°C quasiment toute la résine est retirée des fibres. La durée apparaît donc comme un paramètre moins influent que la température sur la réponse étudiée dans nos conditions. En revanche l'interaction température-durée est à prendre en compte. En effet à 350°C si on prolonge la réaction de 5 à 30 minutes, le taux de résine retirée n'augmente pas significativement. On peut donc penser qu'à une température donnée est associée une durée maximale de traitement, qui correspond au transfert maximal de masse de résine du composite vers le milieu aqueux. Ce constat sera approfondi lors d'un prochain plan d'essais.

III. 1.3. Influence d'un milieu basique

D'après les résultats obtenus dans le Tableau 4, à 250°C, le taux de résine retirée du composite est plus important en présence de soude. La réaction d'hydrolyse semble donc catalysée par des conditions très basiques. Par contre à 350°C, l'effet de la soude est plutôt négatif : non seulement le taux de résine éliminée est nettement moins important qu'avec de l'eau seule, mais le composite en ressort très détérioré, comme le montre la Figure 4. Le résultat dépend du ratio masse de soude sur masse de résine : pour l'essai de la Figure 4, il atteint 1,43 alors que pour l'essai de la Figure 5 il est de 0,07.



Figure 4 : Fibres après essai 1-1-14



Figure 5 : Fibres après essai 1-1-16

III.1.4. Influence de la quantité d'eau initiale

Nous avons étudié l'influence de la quantité d'eau par rapport à la quantité de résine à dégrader sur la performance de la solvolyse. Les résultats indiquent qu'une plus grande quantité d'eau augmente le taux de résine dégradée et transférée du composite au milieu aqueux.

D'un point de vue chimique, l'eau, en tant que réactif, ne serait pas en excès suivant les quantités en masse de résine utilisées. La constante de réaction d'une hydrolyse d'ester dépend en effet de l'ester et de la quantité d'eau (donc de la concentration en ester), d'après l'étude réalisée par Krammer et Vogel [15].

III.2. Qualité des fibres recyclées :

III.2.1. Influence de la méthode de rinçage

Les conditions de solvolyse utilisées dans la présente étude conduisent à la formation de substance goudronneuse. On la retrouve à la surface de la fraction liquide, au fond et sur les parois du réacteur mais aussi sur les fibres, qui présentent un aspect caramélisé. En séchant elles deviennent cassantes, par durcissement de la substance résiduelle les enduisant, et restent collées entre elles. Dans nos conditions, le nettoyage doit nécessairement être appliqué tout de suite après avoir retiré les fibres du réacteur.

Un essai réalisé dans les conditions 1-1-9 a permis d'obtenir une quantité de fibres ensuite réparties en 3 lots. Sur deux de ces lots nous avons essayé différentes méthodes de rinçage à base de solvants en conditions ambiantes ou en chauffant légèrement. Leur efficacité dépend de l'état des fibres après solvolyse, suivant leur degré de contamination en goudrons.

Sur le 3^{ième} lot nous avons testé un nettoyage en réalisant une deuxième solvolyse. Celle-ci a été réalisée dans les conditions présentées dans le Tableau 5.

Température (°C)	250
Durée (minutes)	10
Ratio masse de composite sur volume d'eau (g/mL)	0,05

Tableau 5 : Conditions de la solvolyse de nettoyage de fibres

Les fibres obtenues après ce deuxième traitement ont bruni encore davantage mais sont cependant moins collantes après séchage qu'à l'issue de la première solvolyse. Les substances goudronneuses présentes au départ sur les fibres semblent s'être dégradées mais les conditions n'ont visiblement pas été suffisantes pour les dissoudre totalement. Sans rinçage supplémentaire postérieur, le rendement global des deux solvolyses n'atteint ainsi que 66%. Nous avons prélevé une moitié des fibres obtenues et réalisé un nettoyage supplémentaire à l'alcool benzylique. Cela permet d'améliorer sensiblement le rendement global, atteignant alors 78% après un 1^{ier} rinçage et 95% après un 2^{ième} rinçage à l'alcool benzylique à 60°C.

Ainsi pour un essai dans les conditions 1-1-9, 90 à 95% de la résine est réellement dégradée mais environ 30% de cette résine dégradée reste sur les fibres sous forme de substance goudronneuse.

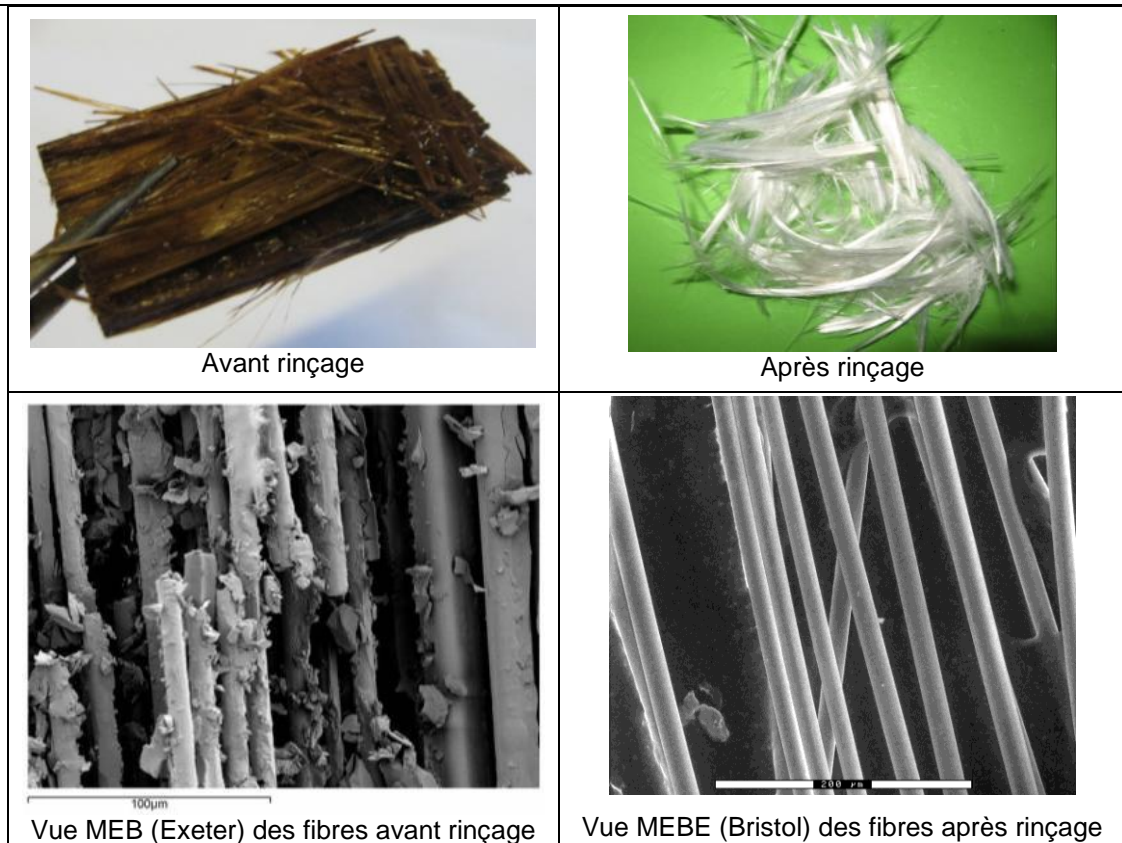
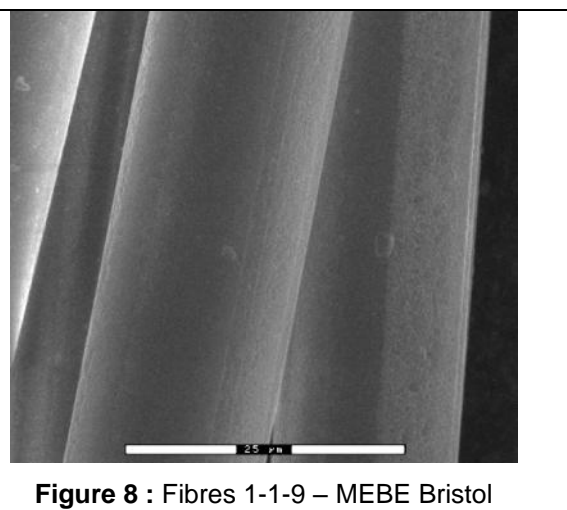
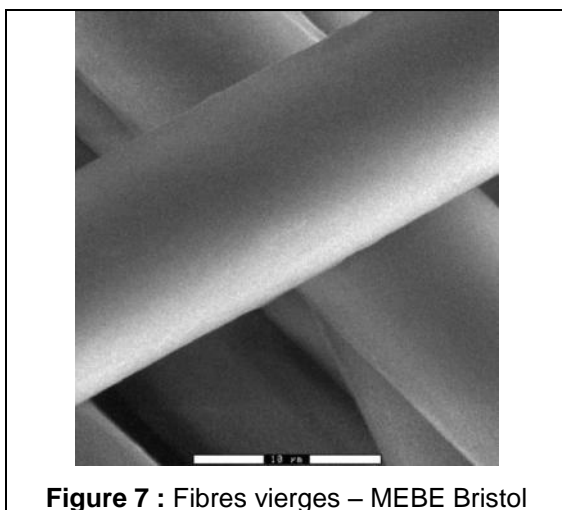


Figure 6 : Fibres après essai 1-1-9

Nous avons donc constaté que l'étape de nettoyage est une étape contraignante mais indispensable dans le cas d'un fonctionnement batch. Elle permet de retirer beaucoup de résidus et participe à hauteur de 30% dans l'estimation du taux de résine retirée des fibres (Figure 6). Les résultats indiqués dans le Tableau 4 donnent un taux de résine éliminée après rinçage des fibres.

III.2.1. *Caractérisation de l'état de surface des fibres recyclées²*

Les fibres ont été analysées au MEBE. La Figure 7 montre l'analyse des fibres vierges et la Figure 8 celle des fibres obtenues après un traitement à 350°C pendant 5 minutes et après rinçage. Les fibres recyclées présentent quelques résidus de résine (90% de résine éliminée) et la surface semble légèrement recouverte par rapport celle de fibres vierges. Elles ne semblent pas cependant présenter de dommages tels que fissures ou ruptures. Il faut cependant confirmer cela au-delà de l'échantillon observé ici et par des essais mécaniques.



² La caractérisation des fibres en termes de propriétés mécaniques est en cours sous la conduite du Dr Oana Ghita à l'Université d'Exeter (UK) et fera l'objet d'une publication spécifique conjointe.

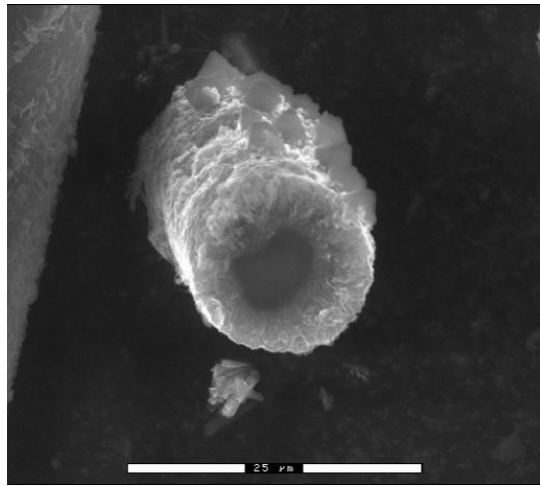


Figure 9 : Fibres 1-1-10 – MEBE Bristol

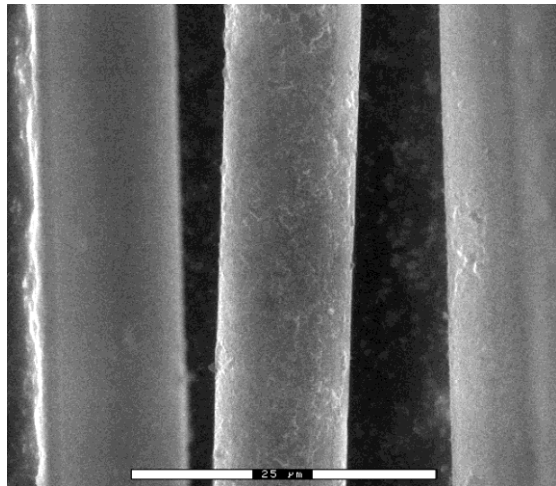


Figure 10 : Fibres 1-1-13 – MEBE Bristol

Sur la Figure 9 nous pouvons constater l'effet négatif de la présence de soude à 350°C : une réaction semble se produire à la surface des fibres. Par analogie à la réaction alcali-silice très connue dans les bétons, nous pensons qu'un processus similaire peut être à l'origine de la structure observée, de part la présence de silice dans les fibres et l'ensimage, de soude et d'eau. Cette réaction conduit à la formation d'un gel silico-calco-alcalin hydrophile et expansif.

Sur la Figure 10 les fibres obtenues à 350°C pendant 30 minutes montrent une surface encore contaminée par un voile résiduel de résine (90% de résine éliminée).

L'analyse SIMS de la surface des fibres recyclées à 350°C sans soude indique la présence de dérivés styréniques. Les résidus présents à la surface sont issus de résine dégradée. Par ailleurs l'analyse révèle la présence d'aluminium, calcium, silicium et magnésium provenant des fibres. Cela indique que les résidus à la surface sont peu nombreux et que l'ensimage des fibres est probablement dégradé également.

L'analyse indique aussi la présence de pics provenant de composants à longue chaîne carbonée qui peuvent représenter des hydrocarbures aromatiques polycycliques à l'origine de la formation de goudron (Figure 11). Cela semble confirmer la nature de la substance décrite précédemment.

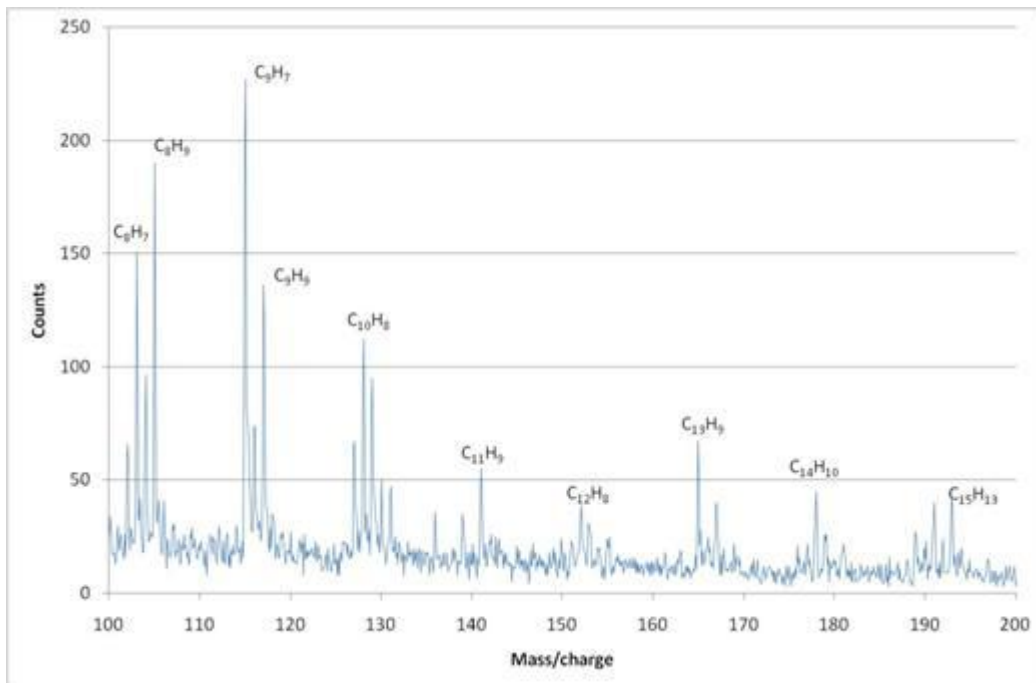


Figure 11 : Spectre ToF-SIMS obtenu pour les essais à 350°C sans catalyseur (composants de plus haut poids moléculaire)

IV. Conclusion et perspectives

Cette étude débutée en septembre 2009 nous a permis de mesurer l'influence des paramètres sur le taux de résine dégradée et l'état des fibres dans le domaine sous-critique de l'eau. La température est de loin le paramètre le plus déterminant permettant de passer de 14% de résine retirée à 250°C à 90% à 350°C pour le matériau étudié. L'influence de la durée et de la quantité d'eau est à affiner. L'ajout d'un catalyseur peut avoir un impact positif mais seulement à basse température, sans toutefois augmenter de manière suffisante le taux de dégradation. Les résultats obtenus à haute température nous amènent à écarter l'utilisation de catalyseur alcalin pour la suite de cette étude. Dans les conditions utilisées, les réactions induisent la formation de substances goudroneuses en quantité variable en fonction des conditions pression-volume d'eau-température-durée. Celles-ci se retrouvent sur les fibres, au fond et sur les parois du réacteur.

Les fibres obtenues à 350°C présentent un état de surface a priori sain, avec une légère contamination résiduelle. Mais leur propreté s'obtient par un nettoyage post-solvolyse indispensable dans nos conditions de recyclage.

Ce premier travail exploratoire permet de poser les bases d'une étude approfondie dans l'objectif de maîtriser le procédé et son efficacité et de l'étendre aux différents types de résines polyester présentes sur le marché. Le choix de conditions optimales de solvolyse, tant d'un point de vue mise en œuvre industrielle que d'un point de vue valorisation des produits obtenus, est basé sur un compromis entre les paramètres de mise en œuvre et la performance du procédé jugée sur trois critères : la propreté des fibres obtenues, leurs propriétés mécaniques, selon la réutilisation envisagée ou envisageable, la nature des produits issus de la dégradation de la résine et leur extraction en vue d'une réutilisation.

V. Remerciements

Cette étude est réalisée dans le cadre du projet européen EURECOMP financé par le 7^{ième} PCRD qui regroupe une quinzaine de partenaires en France, en Angleterre, en Irlande ou en Espagne. Nous remercions l'ensemble de ces partenaires, et en particulier ceux cités dans cet article pour leur support technique sur les analyses réalisées. Nous sommes également très reconnaissants à l'Union Européenne pour le soutien financier apporté.

VI. Références

- [1]. **Pickering S.J.** Recycling technologies for thermoset composite materials - current status. *Composites: Part A*. 2006, Vol. 37, pp. 1206-1215.
- [2]. **Cunliffe A.M. et Williams P.T.** Characterisation of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester by pyrolysis. *Fuel*. 2003, Vol. 82, pp. 2223-2230.
- [3]. **Suyama K., et al.** Degradation of crosslinked unsaturated polyesters in sub-critical water. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, Vol. 92, pp. 317-322.
- [4]. **Nakagawa T.** FRP recycling technology using sub-critical water hydrolysis. *JEC Composites Magazine*. March-April, 2008, pp. 40-43.
- [5]. **Iwaya, T., et al.** Recycling of fiber reinforced plastics using depolymerization by solvothermal reaction with catalyst. *Journal of Materials Science*. 2008, Vol. 43, pp. 2452-2456.
- [6]. **Suyama, K., et al.** Effect of alcohols on the degradation of crosslinked unsaturated polyester in sub-critical water. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, Vol. 91, pp. 983-986.
- [7]. **Goto M.** Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids. *The Journal of Supercritical fluids*. 2009, Vol. 47, pp. 500-507.
- [8]. **Pinero-Harnanz R., et al.** Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water. *Composites - Part A : applied science and manufacturing*. 2008, Vol. 39, pp.454-461.
- [9]. **Pinero-Hernanz R., et al.** Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*. 2008, Vol. 46, pp. 83-92.
- [10]. **Yuyan L., Guohua S. et Linghui M.** Recycling of carbon fibre reinforced composites using water in subcritical conditions. *Materials Science and Engineering A*. 2009, Vol. 520, pp. 179-183.

- [11]. **Yamaye M., et al.** Chemical Recycling of polyesters. One-pot-two-step conversion of poly(ethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) and poly(tetramethylene terephthalate), producing the corresponding hydroxamic acids and hydrazides. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, Vol. 91, pp. 2014-2021.
- [12]. **Allred R.E. et Busselle L.D.** Tertiary Recycling of Automotive Plastics and Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2000, Vol. 13, pp. 92-101.
- [13]. **Allred R.E., Gosau J.M. et Shoemaker J.M.** Recycling Process for Carbon/Epoxy Composites. *46th International SAMPE Symposium. May 6-10 2001, Proceedings*, pp. 179-190.
- [14]. **Allred R.E.** Recycling Process for Scrap Composites and Prepregs. *SAMPE Journal*. 1996, Vol. 32, n°5, pp. 46-51.
- [15]. **Krammer, P. et Vogel, H.** Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*. 2000, Vol. 16, pp. 189-206.