



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 31810 B1** (51) Cl. internationale : **B09B 3/00**
(43) Date de publication : **01.11.2010**

-
- (21) N° Dépôt : **31587**
(22) Date de Dépôt : **27.01.2009**
(71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE HASSAN II MOHAMMEDIA - CASABLANCA, BP. 150, Avenue Hassan II Mohammedia (MA)**
(72) Inventeur(s) : **Hassan HANNACHE ; Abdelkrim ABOURRICHE ; Mina OUMAM ; Abdelmjid ABOURRICHE ; Naima HANAFI ; Abdelghani IDRISSE ADIB**
(74) Mandataire : **OUMAM Mina**

-
- (54) Titre : **PROCEDE DE RECYCLAGE DU RENFORT FIBREUX DES MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE ORGANIQUE**
(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONSISTE À DÉVELOPPER UN PROCÉDÉ INNOVANT, SIMPLE, PERMETTANT DE DISSOUDRE LA MATRICE ORGANIQUE DU MATÉRIAU COMPOSITE DANS DES CONDITIONS RELATIVEMENT DOUCES ($T < 390^{\circ}\text{C}$, $P < 5\text{BAR}$) SANS MODIFIER LES PROPRIÉTÉS DES RENFORTS (FIBRES DE VERRE ET DE CARBONE). DANS CE TRAVAIL, DIFFÉRENTS COMPOSITES ONT ÉTÉ UTILISÉS DANS LA DÉGRADATION PAR LE PHÉNOL, SAVOIR: COMPOSITE À MATRICE PHÉNOLIQUE RENFORCÉ PAR DES FIBRES DE CARBONE, COMPOSITE À MATRICE ÉPOXY RENFORCÉ PAR DES FIBRES DE VERRE ET COMPOSITE À MATRICE POLYESTER RENFORCÉ PAR DES FIBRES DE VERRE. L'ENSEMBLE DES RÉSULTATS OBTENUS DANS CETTE ÉTUDE MONTRE QUE: LA TEMPÉRATURE ET LA DURÉE DU TRAITEMENT ONT UN EFFET CONSIDÉRABLE SUR LA DÉGRADATION DES COMPOSITES À MATRICE ORGANIQUE. CETTE ÉTUDE NOUS A PERMIS DE DÉTERMINER LES CONDITIONS OPTIMALES SUSCEPTIBLES D'EXTRAIRE TOTALEMENT LA MATRICE ORGANIQUE DU COMPOSITE ET QUI SONT: $-T=390^{\circ}\text{C}$, TEMPS= 4H POUR LA RÉSINE PHÉNOLIQUE $-T=300^{\circ}\text{C}$, TEMPS= 1H POUR LA RÉSINE POLYESTER $-T=280^{\circ}\text{C}$, TEMPS= 1H POUR LA RÉSINE ÉPOXY LE PHÉNOL EST UN BON RÉACTIF, CAPABLE DE DÉGRADER LES MATRICES (RÉSINES) DES MATÉRIEAUX COMPOSITES SANS MODIFIER LES FIBRES DE RENFORCEMENT (FIBRES DE VERRE OU DE

CARBONE).CES RÉSULTATS ONT ÉTÉ CONFIRMÉS PAR LA CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES FIBRES RÉCUPÉRÉES APRÈS TRAITEMENT THERMIQUE PAR LE PHÉNOL ET PAR L'ANALYSE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE EFFECTUÉE SUR LA SURFACE DE CES FIBRES

31810

01 NOV 2010

ABREGE DU CONTENU TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention consiste à développer un procédé innovant, simple, permettant de dissoudre la matrice organique du matériau composite dans des conditions relativement douces ($T \leq 390 \text{ }^\circ\text{C}$, $P < 5 \text{ bar}$) sans modifier les propriétés des renforts (fibres de verre et de carbone).

Dans ce travail, différents composites ont été utilisés dans la dégradation par le phénol, à savoir : composite à matrice phénolique renforcé par des fibres de carbone, composite à matrice époxy renforcé par des fibres de verre et composite à matrice polyester renforcé par des fibres de verre. L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude montre que :

La température et la durée du traitement ont un effet considérable sur la dégradation des composites à matrice organique. Cette étude nous a permis de déterminer les conditions optimales susceptibles d'extraire totalement la matrice organique du composite et qui sont :

- $T = 390 \text{ }^\circ\text{C}$, temps = 4 h pour la résine phénolique
- $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, temps = 1 h pour la résine polyester
- $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, temps = 1 h pour la résine époxy

Le phénol est un bon réactif, capable de dégrader les matrices (résines) des matériaux composites sans modifier les fibres de renforcement (fibres de verre ou de carbone). Ces résultats ont été confirmés par la caractérisation mécanique des fibres récupérées après traitement thermique par le phénol et par l'analyse au microscope électronique à balayage effectuée sur la surface de ces fibres

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'industrialisation a pu apporter aux sociétés les plus développées, par le biais de formidables inventions, un confort et un bien être jamais égalés auparavant. Ce développement n'a malheureusement pas eu que des effets bénéfiques, mais a également provoqué de graves déséquilibres écologiques dont les effets néfastes commencent à se faire sentir d'une manière de plus en plus inquiétante. La valorisation et le recyclage des déchets industriels sont devenus actuellement une nécessité primordiale pour la protection de l'environnement. Le recyclage des matériaux composites à matrice organique, considérés comme déchets non biodégradables, a fait l'objet de nombreux travaux qui montrent que la mise en place d'une filière de valorisation des matériaux composites nécessitera encore de nombreuses recherches afin d'apporter des réponses à plusieurs questions, à titre d'exemples :

- Quel est l'impact du traitement sur les propriétés des fibres?
- Comment éviter le colmatage des renforts (fibres) dans les fours de combustion?
- Quelles sont les caractéristiques économiques des procédés de traitement?
- Comment obtenir un produit homogène à partir de fibres en vrac et de tissus?

C'est pourquoi nous avons jugé intéressant d'explorer ce nouvel axe de recherche dans l'espoir d'étudier la possibilité de mettre au point d'un procédé innovant, simple, permettant de dissoudre la matrice organique du matériau composite sans modifier les propriétés des renforts (fibres de verre et de carbone).

L'objectif de ce travail est de montrer que le phénol est un bon réactif, capable de dégrader les matrices (résines) des matériaux composites sans modifier les fibres de renforcement.

Protocole expérimental de la dégradation des matériaux composites par le phénol

Une canne de composite est introduite avec le phénol dans un autoclave en acier inoxydable, ayant une capacité de 120 mL. Le système de chauffage est un four électrique à réglage de température programmable. L'autoclave est porté jusqu'à la température désirée à une vitesse de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et maintenu à cette température avant d'être refroidi à température ambiante. Après traitement, les fibres obtenues ont été lavées au chloroforme /ou acétone.

Dégradation des composites à matrice phénolique renforcé par des fibres de carbone

Les premiers essais de dégradation ont été effectués sur des tiges en composite à matrice phénolique renforcée par des fibres de carbone qui nous ont été fournies par le Laboratoire des Composites Thermostructuraux de l'Université Bordeaux I. La fraction volumique de fibres dans ce composite était de l'ordre de 70 %.

L'analyse des résultats obtenus montre clairement que la dégradation de la matrice phénolique du composite dépend à la fois de la durée de traitement et de la température. Cette étude a permis de fixer une température de $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une durée de 4 h comme conditions optimales pour extraire totalement la matrice phénolique du composite.

Caractérisation mécanique des fibres obtenues après traitement thermique

La caractérisation mécanique a été conduite au Laboratoire des Composites Thermostructuraux à l'Université de Bordeaux I. Les techniques utilisées sont l'interférométrie laser pour la mesure du diamètre et le test de traction qui fournit des informations sur la contrainte à la rupture, le module d'Young et la déformation à rupture.

Les valeurs moyennes du diamètre, de la contrainte à rupture et du module d'Young sont données dans le tableau ci-dessous.

Échantillon	Diamètre moyen (μm)	Contrainte à rupture moyenne (MPa)	Module d'Young Moyen (GPa)
Fibre vierge	6,80	3683	225
Fibre récupérée à $390\text{ }^{\circ}\text{C}$	6,98	3463	212

L'examen du tableau indique que les valeurs du diamètre moyen, de la contrainte à rupture et du module d'Young sont proches, pour la fibre récupérée à 390 °C, des valeurs mesurées sur la fibre vierge, ce qui montre que le phénol dégrade la matrice organique des matériaux composites sans altérer de manière notable les propriétés du renfort. Pour prendre en compte l'aspect statistique de la rupture des fibres, nous avons tracé les courbes de Weibull pour chaque échantillon, afin de déterminer la médiane de la distribution des valeurs de contrainte à rupture ($\sigma_{0,5}$) et le module de Weibull (m).

Les valeurs trouvées pour les deux échantillons sont regroupées dans le tableau suivant :

Échantillon	m	b	$\ln\sigma_{0,5}$	$\sigma_{0,5}$ (MPa)
Fibre vierge	3,46	-28,807	8,221	3688
Fibre récupérée à 390 °C	4,55	-37,49	8,915	3494

En comparant les valeurs de $\sigma_{0,5}$ pour les deux échantillons, on constate que ces valeurs varient peu avec la température de traitement, ce qui montre bien que le traitement des composites à matrice organique dans l'autoclave par le phénol ne dégrade pas les fibres.

Nous avons également analysé les fibres vierges et celles récupérées à 390 °C par MEB afin de vérifier leur état de surface et de montrer que le traitement thermique des composites par le phénol ne modifiait pas les propriétés des fibres. L'analyse des clichés obtenus montre que les fibres gardent leur forme et que leur surface ne semble pas être endommagée par le traitement thermique.

Dégradation du composite à matrice époxy renforcé par des fibres de verre

Les résultats obtenus montrent que la dégradation de la résine époxy du composite dépend de la température et atteint son maximum pour une température égale à 280 °C avec une durée de traitement de 1h. Cette température est largement suffisante pour récupérer la totalité de la matrice organique contenue dans le composite. De plus, pour une température supérieure à 280 °C, on constate une dégradation totale de la matrice organique, cependant le lavage des fibres dans ce cas est rendu très difficile par l'apparition de résidus noirs sur leur surface. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse

MEB effectué sur les fibres de verre du composite obtenues après traitement aux différentes températures.

Dégradation du composite à matrice polyester renforcé par des fibres de verre

Les résultats obtenus montrent que la température optimale susceptible de dégrader les déchets de composite à matrice polyester sans modifier les fibres de renforcement est égale à 300 °C pour une durée de traitement égale à 1 h.

REVENDEICATIONS

1- Procédé de recyclage des fibres de matériaux composites à matrice organique par le phénol, caractérisé en ce qu'on suit les étapes suivantes :

Le procédé consiste à traiter le composite dans un autoclave en acier inoxydable en présence *du phénol*. L'ensemble est porté jusqu'à la température désirée à une vitesse de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et maintenu à cette température durant un temps X qui dépend de la nature du composite avant d'être refroidi à température ambiante. Après traitement, les fibres récupérées sont lavées au chloroforme /ou acétone.

2- Suivant la revendication 1, l'évaluation de l'efficacité du procédé a été déterminée par l'étude de la dégradation par le phénol sur les différents composites à matrice organique à savoir : composite à matrice phénolique renforcé par des fibres de carbone, composite à matrice époxy renforcé par des fibres de verre et composite à matrice polyester renforcé par des fibres de verre. Cette étude nous a permis de déterminer les conditions optimales susceptibles d'extraire totalement la matrice organique du composite sans altérer les fibres de renforcement (fibres de verre ou de carbone) et qui sont :

- T = $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, temps = 4 h pour la résine phénolique
- T = $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, temps = 1 h pour la résine polyester
- T = $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, temps = 1 h pour la résine époxy

3- Suivant la revendication 2, la dégradation des composites à matrice organique par le phénol dépend à la fois de la durée de traitement et de la température. Autrement dit, on peut réduire la température en augmentant la durée de traitement.

4- Dispositif pour la mise en œuvre d'un procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérise en ce qu'il comprend un autoclave pour traiter le composite à matrice organique en présence du phénol dans un four électrique à réglage de température programmable.

5- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comporte, après traitement dans l'autoclave, un lavage des fibres récupérées par le chloroforme /ou acétone.