THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE
L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

Unité de recherche CEA – DES – DMRC - LPSD

Étude d'un procédé de délamination en milieu CO_2 supercritique pour le recyclage de modules photovoltaïques.

Présentée par **Axel BRIAND**
le 28 juin 2022

Sous la direction de **Agnès GRANDJEAN**

Devant le jury composé de

M. Cyril AYMONIER, Directeur de recherche, CNRS Bordeaux	Rapporteur
M. Yvan CHALAMET, Professeur, Université de Saint-Etienne	Rapporteur
Mme. Claire AGRAFFEIL, Docteure, CEA-INES	Examinatrice
Mme. Abibatou NDIAYE, Docteure, Orano	Examinatrice
M. Martial SAUCEAU, Maitre assistant, IMT Mines Albi	Examinateur
M. Patrick LACROIX-DESMAZES, Directeur de recherche, CNRS Montpellier	Examinateur
Mme. Agnès GRANDJEAN, Directrice de recherche, CEA Marcoule	Directrice de thèse
M. Antoine LEYBROS, Docteur, CEA Marcoule	Encadrant
M. Fabrice LAMADIE, Directeur de recherche, CEA Marcoule	Membre invité
M. Olivier DOUCET, Ingénieur de recherche, CEA-INES	Membre invité

ENSCM CHIMIE Montpellier

Remerciements

Ce travail a été réalisé en collaboration entre deux laboratoires du CEA ; le Laboratoire des Applications Modules (LAM, INES, Le-Bourget-du-Lac) et le Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination (LPSD, ISEC, Marcoule). J'aimerais tout d'abord remercier Fabien Chabuel et Alexandre Carella, respectivement chef de laboratoire du LAM et du LPSD.

J'adresse mes remerciements à M. Cyril Aymonier et M. Yvan Chalamet qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse. J'exprime ma gratitude à Mme. Abibatou Ndiaye, M. Martial Sauceau et M. Patrick Lacroix-Desmazes d'avoir accepté d'être membre de mon jury. Enfin, je tiens à remercier sincèrement Claire Agraffeil ; que j'ai pu côtoyer tout au long de cette aventure, d'avoir également accepté d'évaluer mon travail.

J'exprime mes plus sincères remerciements à mon équipe encadrante. Tout d'abord, un grand merci à Agnès Grandjean, ma directrice de thèse, qui malgré un emploi du temps chargé a toujours été très disponible et réactive. Je souhaiterai également la remercier pour ses paroles rassurantes dans les moments plus difficiles. Ensuite, merci à Antoine Leybros pour son soutien scientifique sans faille. Merci pour tous ces échanges qui m'ont permis de structurer ce travail. Merci à Jean-Christophe Ruiz, pour son support technique et son aide dans la mise en œuvre de mes idées, parfois farfelues. Merci à Olivier Doucet, arrivé en cours d'aventure, qui m'a apporté une expertise technique précieuse du domaine du photovoltaïque. Je souhaiterais également remercier un encadrant officieux, Fabrice Lamadie, qui m'a ouvert les portes de son laboratoire d'instrumentation pour me partager sa passion et m'accompagner tant dans la mise en place des montages optiques que dans le traitement des images. Enfin, j'aimerais remercier les initiateurs de ce fabuleux projet, qui ont malheureusement quitter l'aventure en cours, Guy Lumia, Amal Chabli et Claire Audoin.

Je présente également mes remerciements et mes encouragements, à ceux qui poursuivent mes travaux (la phototeam), Pauline, ma super co-bureau, et Lucas. Je leur suis reconnaissant pour leur intérêt porté au sujet, leur volonté dans le développement de celui-ci, leur aide et pour tous ces moments partagés (de l'ébavurage à la fondue). Je remercie sincèrement toutes les personnes rencontrées durant ces années, tant à INES, qu'à Marcoule, pour tous les échanges que l'on a pu avoir.

Enfin, je remercie mes proches pour leur accompagnement au quotidien, Marine pour son soutien sans faille et sa relecture, mes amis (la 12ème compagnie), pour les moments de détente, et enfin ma famille pour leur accompagnement.

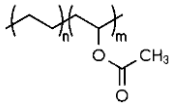
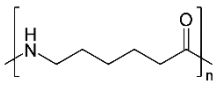
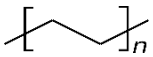
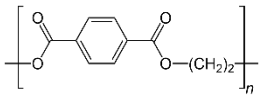
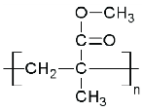
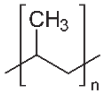
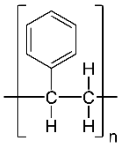
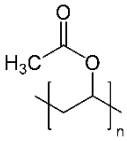
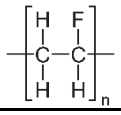
Sommaire principal

Remerciements **3**
Sommaire principal **5**
Glossaire **7**
Introduction générale **11**
Chapitre 1 : Le CO_2 supercritique pour la délamination de modules photovoltaïques : état de l'art **19**
I.1. De la structure du panneau photovoltaïque à son recyclage 22
I.2. Utilisation du CO_2 supercritique pour la délamination de modules photovoltaïques 31
I.3. L'absorption du CO_2 supercritique dans les polymères 37
I.4. Le moussage des polymères à partir du CO_2 supercritique 46
I.5. La séparation de matériaux en adhérence 54
I.6. Bilan de la synthèse bibliographique 60
I.7. Références 63
Chapitre 2 : Matériels et méthodes **73**
II.1. Introduction 76
II.2. La fabrication des échantillons 76
II.3. Principe du procédé de délamination en milieu CO_2-SC 80
II.4. Les dispositifs de caractérisation 81
II.5. Étude de l'absorption du CO_2 dans l'EVA (Chapitre 3) 86
II.6. Étude du moussage de l'EVA (Chapitre 4) 96
II.7. Étude de la séparation à l'échelle pilote (Chapitre 5) 103
II.7. Références 108
Chapitre 3 : L'absorption du CO_2 dans l'EVA au sein d'un module photovoltaïque. **109**
III.1. Introduction 112
III.2. Influence du CO_2 sur le domaine de fusion de l'EVA 113
III.3. Détermination de la solubilité du CO_2 dans l'EVA 115
III.4. Évaluation du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA 122
III.5. L'influence de la structure multicouche d'un module PV sur l'absorption du CO_2 128
III.6. Estimation du temps de traitement d'un module PV de taille réelle 134
III.7. Conclusion 135
III.8. Références 137
Chapitre 4 : Le moussage de l'EVA par CO_2 supercritique dans un module photovoltaïque **139**
IV.1. Introduction 142
IV.2. Nucléation 143
IV.3. Influence des paramètres opératoires sur la nucléation et la croissance des bulles 151
IV.4. Influence des interfaces sur le moussage de l'EVA 161
IV.5. Influence des paramètres opératoires sur les déformations 169
IV.6. Conclusion 176
IV.7. Références 178

Chapitre 5 : La séparation aux différentes interfaces du module photovoltaïque **181**
V.1. Introduction 183
V.2. Séparation à l'interface EVA/verre 185
V.3. Séparation à l'interface EVA/face avant de la cellule 187
V.4. Séparation à l'interface EVA/face arrière de la cellule 190
V.5. Séparation à l'interface EVA/backsheet 192
V.6. Synthèse de la séparation induite aux différentes interfaces du module PV 197
V.7. Délamination de modules PV en milieu CO_2-SC à l'échelle pilote 198
V.8. Effet du vieillissement sur la séparation 203
V.9. Conclusion 205
V.10. Références 207
Conclusion générale et perspectives **209**
Annexes **215**
Liste des figures **225**
Liste des tableaux **233**
Résumé

Glossaire

Acronyme	Définition
AARD	Écart-absolu relatif
CNT	Théorie classique de nucléation
CO_2-SC	CO_2 supercritique
c-Si	Silicium cristallin
DEEE	Déchets d'équipements électriques et électroniques
EoS	Équation d'état
EVA-BS	Couche d'EVA positionnée entre le backsheet et la cellule
EVA-V	Couche d'EVA positionnée entre le verre et la cellule
FAV	Face avant
FAR	Face arrière
HP-DSC	Calorimétrie différentielle à balayage haute-pression
MEB	Microscopie électronique à balayage
PV	Photovoltaïque
« PL »	« Primer layer », représente la couche en charge de promouvoir l'adhésion entre le backsheet et l'EVA
Si-Al-BSF	Technologie de cellule à base de silicium (Si) cristallin avec une face arrière recouverte d'aluminium (Al) dénommée "Back Surface Field" (BSF)
SL	Sanchez-Lacombe
UV	Ultraviolet

Polymère	Nom développé	Formule chimique
EVA	Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)	
PA	Polyamide	Ex: PA-6 
PE	Polyéthylène	
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)	
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)	
PP	Polypropylène	
PS	Polystyrène	
PVA	Poly(acétate de vinyle)	
PVDF	Poly(fluorure de vinylidène)	
PVF	Poly(fluorure de vinyle)	

Symbole	Signification	Unité/valeur
A_D et B_D	Paramètres expérimentaux de la théorie du volume libre	
C	Concentration	mol.cm^{-3}
D	Coefficient de diffusion (du CO_2 dans l'EVA)	m².s^{-1}
D_{int}	Coefficient de diffusion interfaciale	m².s^{-1}
D_{mutual}	$\equiv D$	m².s^{-1}
D_{self}	Coefficient d'autodiffusion	m².s^{-1}
dP/dt	Vitesse de dépressurisation	Pa.s^{-1}
E_a	Énergie d'activation d'Arrhenius	J.mol^{-1}
G_A	Énergie surfacique de rupture	J.m^{-2}
$\bar{G}_{eq}$	Gonflement à l'équilibre moyen	%
f	Facteur de réticulation	
f_0	Facteur pré-exponentiel de la CNT	
FD	Diamètre de Feret	m
g	Énergie libre de Gibbs d'une région interfaciale homogène	J.m^{-3}
k	Constante de Boltzmann	1,38×10^{-23} J.K^{-1}
K_{ij}	Paramètre d'interaction binaire SL-EoS	
m	Masse	g
m_D	Mobilité de l'espèce pénétrante (théorie du volume libre)	
M_n	Masse molaire en nombre	g.mol^{-1}
M_w	Masse molaire en masse	g.mol^{-1}
N_0	Vitesse de densité de nucléation homogène	bulles.m^{-3}.s^{-1}
N_{max}	Densité de bulles maximale (mesurée *in situ*)	bulles.m^{-3}
N_{tot}	Densité de nuclei formés (calculé par la CNT)	bulles.m^{-3}
P	Pression	Pa
$\hat{P}$	Pression réduite	
P^*	Pression caractéristique (paramètre SL-EoS)	Pa
P_{atm}	Pression atmosphérique	1,013 × 10^5 Pa
P_c	Pression critique	Pa
P_{op}	Pression opératoire	Pa
R	Constante universelle des gaz parfaits	8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}
r	Rayon	m
R^2	Coefficient de corrélation	
r_c	Rayon critique	m
$t_{d.nuc}$	Temps de première détection des bulles	s
$t_{f.nuc}$	Temps final de nucléation	s
T	Température opératoire	K ou °C
$\hat{T}$	Température réduite	
T^*	Température caractéristique (paramètre SL-EoS)	K

T_c	Température critique	°C
T_{deg}	Température de dégradation	°C
T_f	Température de fusion	°C
T_{fl}	Température de fluidification	°C
T_g	Température de transition vitreuse	°C
v^*	Volume d'un site occupé par une molécule	$m^3.mol^{-1}$
v_r	Vélocité radiale	$m.s^{-1}$
$\hat{V}$	Volume molaire	$m^3.mol^{-1}$
V_l	Fraction de volume libre dans le polymère	
V_0	Volume initial du polymère	m^3
V_t	Volume à l'instant t	m^3
V_∞	Volume total du mélange CO_2/polymère à l'équilibre	m^3
w	Fraction massique	$g.g^{-1}$
W_A	Travail d'adhérence surfacique	$J.m^{-2}$
x	Fraction molaire	$mol.mol^{-1}$
X_{12}	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins	
X_C	Degré de cristallinité	%
z	Coordinence	
α	Coefficient correcteur relatant de la différence de longueur entre le front de diffusion et l'équilibre	
α_s	Facteur rendant compte de la variation de volume du polymère due à la réticulation	
β	Paramètre expérimental d'influence de la concentration du CO_2 sur le coefficient de diffusion	
γ_{bp}	Tension interfaciale bulle/polymère	$J.m^{-2}$
γ_{12}	Énergie de surface entre deux matériaux en adhérence	$J.m^{-2}$
Δa	Variation de la densité d'énergie libre interfaciale entre la phase bulle et la phase CO_2/polymère	$J.m^{-3}$
ΔG^*_{het}	Énergie de Gibbs d'activation de la nucléation hétérogène	J
ΔG^*_{homo}	Énergie de Gibbs d'activation de la nucléation homogène	J
Δm	Variation de masse	kg
ΔP	Variation de pression liée à la dépressurisation	Pa
Δt_{nuc}	Durée de nucléation	s
ΔV	Variation de volume	m^3
$\Delta\varepsilon_{12}$	Échange d'énergie entre le fluide (1) et le polymère (2) dû aux interactions intermoléculaires	$J.mol^{-1}$
η	Viscosité	Pa.s
μ	Potentiel chimique	$J.mol^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
ρ^*	Densité caractéristique (paramètre SL-EoS)	$kg.m^{-3}$
$\hat{\rho}$	Densité réduite	
$\emptyset$	Fraction volumique	$cm^3.cm^{-3}$

Introduction générale

Dans le contexte énergétique actuel, l'utilisation de panneaux photovoltaïques (PV) est un moyen complémentaire de production d'énergie électrique à partir du rayonnement solaire. Elle fait partie des énergies de production dites décarbonées. Depuis le début des années 2000, la capacité mondiale de production d'énergie à partir des panneaux PV n'a cessé d'augmenter. Cette croissance exponentielle devrait se poursuivre jusqu'à atteindre une capacité mondiale de 8 519 GW en 2050 [1]. Cette croissance a pour conséquence la génération de déchets sans exutoire, créés par le déclassement des panneaux en fin de vie. Leur durée de vie est estimée entre 25 et 30 ans. La masse cumulée de panneaux en fin de vie dans le monde devrait atteindre entre 2 et 8 millions de tonnes en 2030 [2]. En ce qui concerne le territoire français, elle est estimée en 2030 entre 45 000 et 200 000 tonnes [2].

Depuis le début des années 2000 jusqu'en 2013, les panneaux PV installés étaient en grande majorité (> 85 %) [3] constitués d'une cellule en silicium cristallin (c-Si) avec en face arrière un dépôt de collection des charges en aluminium (Al-BSF - « Back-Surface Field »). Ces cellules, de première génération, sont désignées sous le nom de la technologie Si-Al-BSF. Même si la technologie des cellules a évolué très rapidement, faisant chuter la part de marché des cellules Si-Al-BSF à 20 % en 2020 [4], la technologie silicium continue de dominer le marché, représentant plus de 95 % de celui-ci en 2020 [4].

Contrairement à l'évolution des cellules, la composition des panneaux PV c-Si a peu évolué. En effet, en 2019, plus de 90 % d'entre eux étaient constitués d'un module ayant la même structure multicouche [4], constituée d'une plaque de verre en face avant, d'une structure polymère multicouche en face arrière (« backsheet ») et d'une cellule à base de silicium cristallin encapsulée par un élastomère dénommé poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA) (**Figure 1**). Ce module est rigidifié par un cadre en aluminium et connecté électriquement à une boite de jonction afin de former l'ensemble désigné sous le terme de panneau.

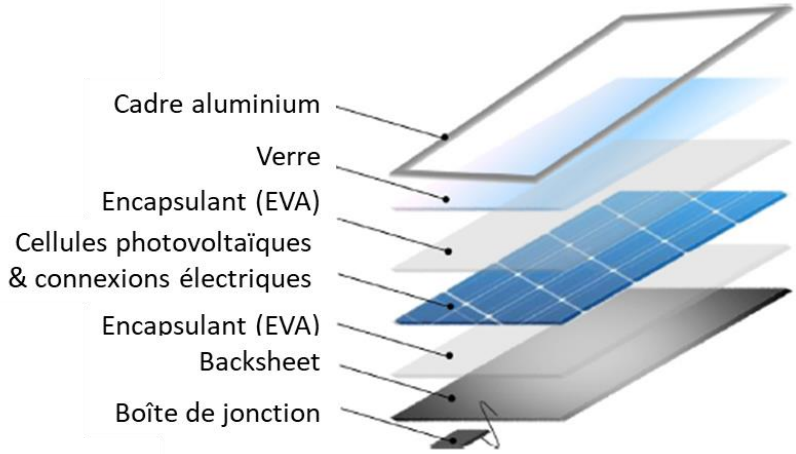


Figure 1 : *Structure multicouche d'un panneau photovoltaïque à base de silicium cristallin* [5].

Les panneaux en fin de vie à gérer sont considérés, depuis 2014, comme des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) par la directive de l'union européenne n°2012/19/EU relative aux DEEE. Cette directive impose à chaque pays de collecter 85 % (en masse) des déchets annuels de panneaux générés sur leur territoire et de les recycler à au moins 80 % (en masse). Cela se traduit par le recyclage a minima du verre et du cadre en aluminium, représentant à eux deux 85 % de la masse totale du panneau (**Figure 2**).

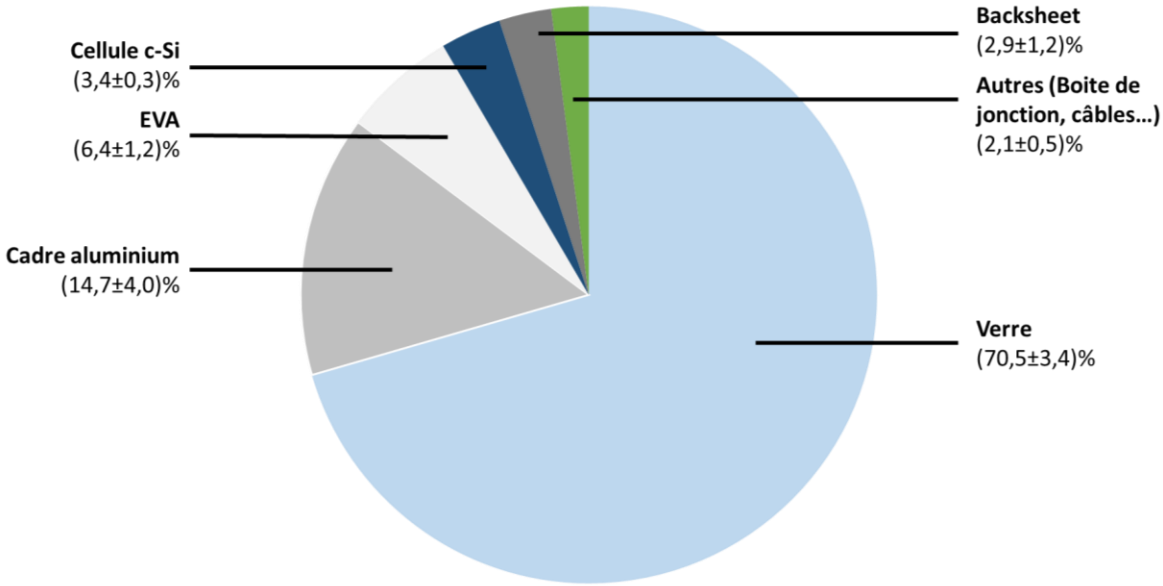


Figure 2 : *Composition d'un panneau PV c-Si (en pourcentage massique) - Valeurs moyennées* [6,7].

Toutefois, la principale valeur économique des constituants à recycler n'est ni dans le verre, ni dans l'aluminium mais dans l'argent présent dans les connexions électriques en surface des cellules PV. Il représente selon des données de 2014 environ 47 % de la valeur relative par

unité de masse du panneau, loin devant l'aluminium (26 %) et le silicium (11 %) [2]. Par ailleurs, le recyclage de l'argent au sein même de la filière photovoltaïque représente un véritable enjeu. En effet, ce métal risque de devenir critique pour cette filière. Même avec la réduction amorcée de la quantité d'argent par panneau, la filière photovoltaïque devrait consommer près de 70 % de la production mondiale d'argent en 2050 [8]. Le recyclage du silicium de grade solaire (6N, pureté supérieure à 99,9999 %), représente plutôt un enjeu environnemental. En effet, la consommation énergétique associée à la purification de ce métal représente entre 30 et 45 % de la consommation totale nécessaire à la production d'un panneau [9].

Ainsi, pour faciliter l'extraction des métaux valorisables de la cellule, il est nécessaire de mettre en œuvre, après décadrage du panneau, un procédé de séparation des différentes couches du module. À ce jour, les procédés de séparation combinent souvent plusieurs techniques conventionnelles (thermique, physique ou chimique). Or, ces procédés sont soit faiblement efficaces en vue de la valorisation des constituants soit non respectueux de l'environnement. Un des enjeux important de recyclage des panneaux PV est ainsi de développer un procédé de délamination s'inscrivant dans une perspective d'économie circulaire respectueuse de l'environnement.

Dans ce contexte, l'utilisation du CO_2 SuperCritique (CO_2-SC) est une alternative aux procédés actuels pour un recyclage des panneaux PV en fin de vie. Les procédés mettant en œuvre le CO_2-SC possèdent des avantages non négligeables dans le cadre d'une application pour une économie circulaire à faible impact environnemental. En effet, il s'agit d'un procédé sec ne générant pas d'effluent à traiter et le CO_2 à l'état gazeux en sortie de procédé est facilement réutilisable en circuit fermé. Par ailleurs, le CO_2 n'induit aucune contamination chimique et est considéré comme un solvant « vert » [10]. C'est ce procédé qui est étudié au cours de cette thèse.

Le procédé de délamination CO_2-SC se compose d'une phase d'absorption du CO_2 dans l'encapsulant (EVA) à une pression palier au-delà de la pression critique (73,8 bar) et de la température critique (31 °C) suivie d'une dépressurisation rapide (supérieure à 0,5 $bar.s^{-1}$) conduisant au moussage de l'EVA (encapsulant). Ce phénomène de moussage engendre une perte d'adhérence aux interfaces du polymère moussé, suivie d'une délamination. La phénoménologie de chacune des étapes (**Figure 3**) fait l'objet de cette étude et sera détaillée dans le manuscrit. Ce procédé doit conduire à une délamination des modules PV en séparant l'EVA ; la cellule PV, en vue du recyclage de ses métaux (argent, silicium…), et le verre, pour

sa réutilisation ou son recyclage. Enfin, la valorisation des polymères notamment celle de l'EVA moussé doit être envisageable.

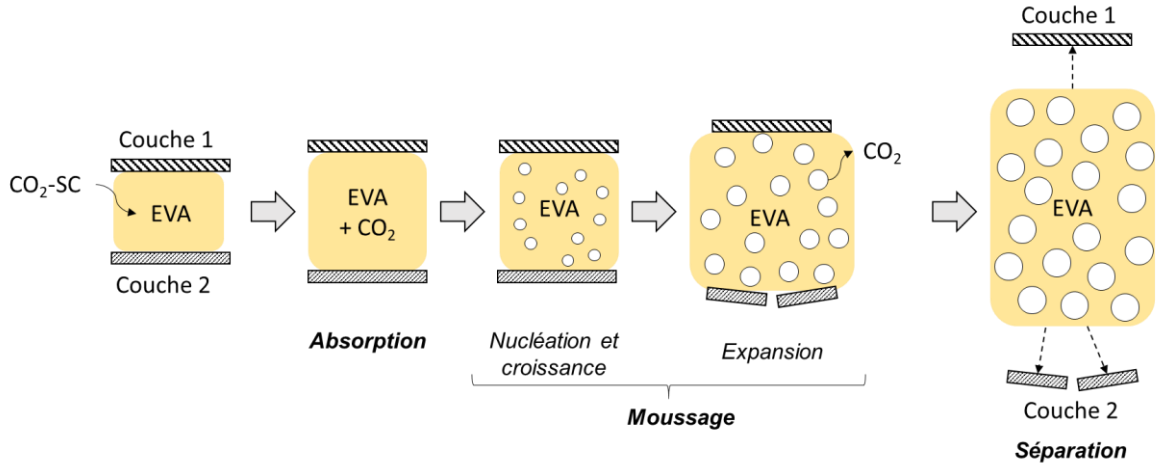


Figure 3 : *Diagramme bilan des différentes étapes constituant le procédé de délamination en milieu CO_2-SC*

Cette thèse s'intéresse au procédé de délamination en milieu CO_2-SC des modules PV en fin de vie dans le cadre d'une collaboration entre deux laboratoires du CEA, l'un spécialisé dans la mise en forme des modules PV, le Laboratoire des Applications Modules (LAM) basé à Le-Bourget-du-Lac au sein de l'Institut National aux Energies Solaires (INES) ; et l'autre spécialisé dans l'utilisation des fluides supercritiques, le Laboratoires des Procédés Supercritiques et de Décontamination (LPSD) basé à Marcoule (Bagnols-sur-Cèze) au sein de l'Institut des Sciences & Technologies pour une Économie Circulaire des énergies bas carbone (ISEC). Cette coopération, a abouti au dépôt d'un brevet sur la délamination de modules PV par CO_2-SC [11]. Ce brevet constitue notamment la base de ce travail de thèse. Cette collaboration, m'a permis d'effectuer l'ensemble de la préparation des échantillons sur la plateforme modules d'INES avant de les traiter par CO_2-SC dans les différents autoclaves sur le centre de Marcoule. Cette thèse a pour objectifs la compréhension des mécanismes mis en jeu aux interfaces (fluide/matériau – matériau/matériau) aux différentes étapes du traitement et la corrélation entre les différents phénomènes observés dans le milieu CO_2-SC.

Le **premier chapitre** est une synthèse bibliographique. L'état de l'art des techniques de séparation des constituants d'un module PV permet de préciser le contexte dans lequel se positionne le procédé de délamination CO_2-SC dans le cadre du recyclage des panneaux PV. Une présentation générale du CO_2-SC détaille son potentiel d'utilisation pour la délamination de structures multicouches. Enfin, l'état de l'art de chacune des étapes du procédé est développé ; avec la description de l'absorption du CO_2 dans un polymère (solubilité et

diffusion), le moussage des polymères par CO_2-SC, l'adhésion et les mécanismes de perte d'adhérence.

Le **deuxième chapitre** se concentre sur la description des matériels et des méthodes mis en œuvre dans ce travail de thèse afin de comprendre et décrire les phénomènes mis en jeu aux différentes étapes du procédé de délamination CO_2-SC. Dans cette partie, le couplage entre un autoclave de visualisation haute-pression et un système optique est notamment détaillé.

Le **troisième chapitre** est consacré à l'étude de l'absorption du CO_2 dans l'EVA. Ce travail décrit l'influence des paramètres opératoires (pression et température) sur la solubilité et la diffusivité du CO_2 dans l'EVA déterminée grâce au suivi du gonflement *in situ* et l'utilisation de modèles adaptés. L'influence des interfaces (verre, face avant de la cellule, face arrière de la cellule et backsheet) d'un module PV sur la diffusivité du CO_2 y est également discutée.

Le **quatrième chapitre** est dédié à l'étude du moussage de l'EVA, généré lors de la dépressurisation. Cette étape est composée de deux phases, l'une de nucléation/croissance des bulles et l'autre d'expansion du polymère. Ce chapitre décrit l'influence des paramètres opératoires (température, pression et vitesse de dépressurisation) sur ces deux phases grâce à des études *in situ*: la nucléation (taille et densité de bulles), la croissance des bulles formées et les déformations générées lors de l'expansion de l'encapsulant.

Le **cinquième chapitre** porte sur la corrélation entre le moussage de l'EVA et les pertes d'adhérence, mesurées post-traitement par pelage à 180°, induites aux différentes interfaces du module PV. Cette étude détaille l'influence des paramètres opératoires sur les séparations induites en fonction des interfaces en les corrélant aux caractéristiques associées au moussage de l'encapsulant. Enfin, à partir de la compréhension obtenue sur la séparation aux différentes interfaces, le procédé sera appliqué à la délamination de modules PV à l'échelle-pilote (12×12 cm^2).

Références

[1] IRENA, Future of solar photovoltaic : Deployment, investment, technology, grid integration and socio-economic aspects, International Renewable Energy Agency, 2019.

[2] I. IRENA, End-Of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels, International Renewable Energy Agency and the International Energy Agency Photovoltaic Power Systems. (2016).

[3] ITRPV, International Technology Roadmap for Photovoltaic - Results 2013, 2014.

[4] ITRPV, International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - Results of 2019 - 11th edition, 2020.

[5] F. C.S.M. Padoan, Recycling of end of life photovoltaic panels: a chemical prospective on process development, Solar Energy. (2019).

[6] Ç. Gönen, E. Kaplanoğlu, Environmental and economic evaluation of solar panel wastes recycling, Waste Management and Research 37 (2019) 412–418. https://doi.org/10.1177/0734242X19826331.

[7] B. Wang, M. Wang, Z. Xing, H. Zeng, G. Wu, Preparation of radiation crosslinked foams from low-density polyethylene/ethylene-vinyl acetate (LDPE/EVA) copolymer blend with a supercritical carbon dioxide approach, Journal of Applied Polymer Science. 127 (2013) 912–918. https://doi.org/10.1002/app.37826.

[8] S. Lo Piano, J. Sluijs, A. Saltelli, Silver as a Constraint for a Large-Scale Development of Solar Photovoltaics? Scenario-Making to the Year 2050 Supported by Expert Engagement and Global Sensitivity Analysis, Frontiers in Energy Research. 7 (2019). https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00056.

[9] J.H. Wong, M. Royapoor, C.W. Chan, Review of life cycle analyses and embodied energy requirements of single-crystalline and multi-crystalline silicon photovoltaic systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 58 (2016) 608–618. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.241.

[10] D. Bégin, C. Couture, M. Gérin, M. Debia, Solvants verts: Fondements, santé, sécurité, environnement et substitution, IRSST, 2020. https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-1089.pdf.

[11] J.-C. Ruiz, L.-P. Sales Silva, C. Audoin, G. Lumia, M. Serasset, Procédé de délamination d’un dispositif multicouche, FR3088579, 2020.

I. **Chapitre 1.** *Le CO_2 supercritique pour la délamination de modules photovoltaïques : état de l'art*

Plan du chapitre

I. **Chapitre 1.** *Le CO_2 supercritique pour la délamination de modules photovoltaïques : état de l'art* 19

I.1. De la structure du panneau photovoltaïque à son recyclage 22

I.1.1. Composition d'un panneau photovoltaïque à base de silicium cristallin 22

I.1.2. Le recyclage des panneaux photovoltaïques à base de silicium cristallin 26

I.1.3. Les techniques de séparation conventionnelles des constituants du module photovoltaïque 27

I.1.4. Les techniques de séparation alternatives 30

I.2. Utilisation du CO_2 supercritique pour la délamination de modules photovoltaïques 31

I.2.1. Le CO_2 supercritique 31

I.2.2. Structure moléculaire et affinité physico-chimique 32

I.2.3. Masse volumique 32

I.2.4. Viscosité 33

I.2.5. Conclusion sur les propriétés du CO_2 supercritique 34

I.2.6. La délamination en milieu CO_2 supercritique 34

I.3. L'absorption du CO_2 supercritique dans les polymères 37

I.3.1. Généralités 38

I.3.2. La modélisation de la solubilité du CO_2 dans un polymère 39

I.3.3. Diffusion d'un fluide dans un polymère 41

I.3.4. Détermination expérimentale de la solubilité et du coefficient de diffusion du CO_2 dans un polymère 43

I.3.5. Cas de l'absorption du CO_2 dans l'EVA 45

I.4. Le moussage des polymères à partir du CO_2 supercritique 46

I.4.1. Le mécanisme de moussage des polymères en milieu CO_2-SC 46

I.4.2. Les observations optiques *in situ* 49

I.4.3. Influence du milieu CO_2-SC sur les propriétés physiques des polymères 50

I.4.4. Influence des caractéristiques du polymère sur le moussage en milieu CO_2-SC 51

I.4.5. Influence des conditions opératoires sur le moussage des polymères dans l'état caoutchouteux 52

I.4.6. Influence d'une structure multicouche sur le moussage 54

I.5. La séparation de matériaux en adhérence 54

I.5.1. Les principes fondamentaux de l'adhésion 54

I.5.2. Les processus de séparation de matériaux en adhérence 56

I.5.3. L'adhésion dans un module photovoltaïque 58

I.6. Bilan de la synthèse bibliographique 61

I.7. Références 63

I.1. De la structure du panneau photovoltaïque à son recyclage

I.1.1. Composition d'un panneau photovoltaïque à base de silicium cristallin

I.1.1.1 La cellule Si-Al-BSF

Une cellule Si-Al-BSF (**Figure I-1**) est fabriquée à partir d'une fine tranche de silicium (épaisseur inférieure à 200 µm) issue de la découpe d'un lingot monocristallin ou polycristallin. Chaque tranche a une dimension standard de 156,75 x 156,75 mm^2. Celle-ci subit tout d'abord, une étape de texturation par attaque acide ou alcaline qui confère à sa surface supérieure une microstructure pyramidale permettant d'augmenter sa surface de captation de la lumière et le transport des électrons. Ensuite, le dopage de type n du silicium se fait à l'aide du phosphore. La diffusion de ces espèces dopantes à la surface de la tranche crée une jonction p-n qui induit une circulation électronique en présence d'un rayonnement lumineux. Une couche anti-reflet à base de nitrure de silicium (SiN_x) est également appliquée sur la surface supérieure.

Afin de réaliser la collection des charges, une pâte d'aluminium est déposée par sérigraphie sur la face arrière. Un processus de cuisson permet dans un premier temps de calciner les solvants contenus dans la pâte. Puis, en chauffant au-delà de la température eutectique du mélange binaire aluminium-silicium (577 °C) [1], une zone liquide est formée à l'interface. Ainsi, la concentration de silicium dans l'aluminium augmente avec la température de cuisson jusqu'à l'atteinte de la concentration d'équilibre. Enfin, lors du refroidissement le silicium rejeté du liquide (contenant environ 1 % d'aluminium) forme une couche épitaxiale avec un dopage de type P+ qui réduit la recombinaison lors de la collection des charges.

Sur la face avant, les collecteurs de courant à base d'argent sont également déposés par sérigraphie à l'aide d'une pâte d'argent composée de solvants et d'éléments additifs tels que le plomb ou le zinc. Ces éléments permettent une meilleure adhérence entre le collecteur de courant et la surface supérieure de la cellule grâce à la formation d'une couche vitreuse composée des oxydes correspondants (PbO, ZnO…) à l'interface cellule/collecteur après traitement thermique [1]. Une fois les dépôts effectués, une étape de recuit est appliquée afin à la fois d'éliminer les composés organiques des pâtes de sérigraphie et de permettre une bonne adhérence des dépôts métalliques avec la plaque de silicium.

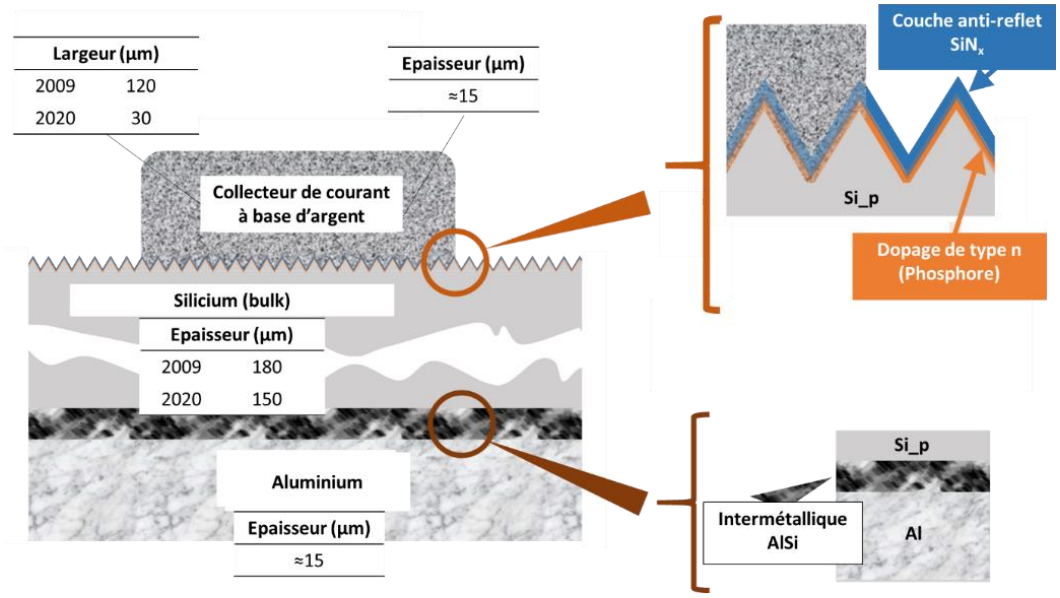


Figure I-1 : *Schéma d'une cellule photovoltaïque c-Si de type AlBSF (données dimensionnelles extraites de* [2,3]*).*

Les cellules sont ensuite connectées électriquement grâce à des fils métalliques à base de cuivre. Au sein d'un panneau PV, les différents métaux contenus dans la cellule constituent: environ 3,6 % de la masse totale du panneau pour le silicium, 0,5 % pour l'aluminium et 0,05 % pour l'argent [4]. Toutefois, afin de réduire le coût de production, la masse d'argent utilisée est de plus en plus faible. En moyenne, les cellules PV étaient composées de 0,20 grammes d'argent par cellule en 2012 [5] contre 0,08 grammes en 2020 [2].

I.1.1.2 L'encapsulant – le poly(éthylène-co-acétate de vinyle)

L'encapsulant principalement utilisé pour les modules PV est l'EVA. Il représentait plus de 85 % du marché en 2020 [2]. L'EVA est un copolymère composé d'une succession d'unités constitutives, réparties de façons aléatoires, dérivées des monomères d'acétate de vinyle (VA) de formule $CH_3COO–CH=CH_2$ et d'éthylène $CH_2=CH_2$ (**Figure I-2**).

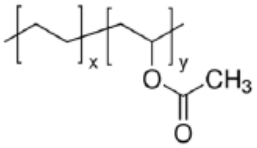


Figure I-2 : *Formule semi-développée du copolymère EVA composé de x moles d'éthylène et de y moles d'acétate de vinyle.*

L'état physico-chimique d'un polymère peut être défini à partir de ses températures caractéristiques (**Figure I-3**). La température de transition vitreuse (T_g) définit la température pour laquelle un polymère passe d'un état vitreux (rigide) à un état caoutchouteux (élastique).

Ce changement d'état s'explique par l'augmentation de la mobilité des chaînes du polymère. La température de fluidification (T_{fl}) définit la température pour laquelle un polymère passe d'un état caoutchouteux à un état visqueux/liquide. Ce changement d'état est de second ordre, et est difficilement identifiable pour les polymères semi-cristallins. La température de fusion (T_f), définie uniquement pour les polymères semi-cristallins, est la température pour laquelle les phases cristallines fondent. La température de dégradation (T_{deg}) définit la température à partir de laquelle le polymère se dégrade et se décompose en espèces secondaires. À noter que les polymères réticulés n'ont pas d'état visqueux/liquide car leur réseau tridimensionnel les maintient dans un état solide.

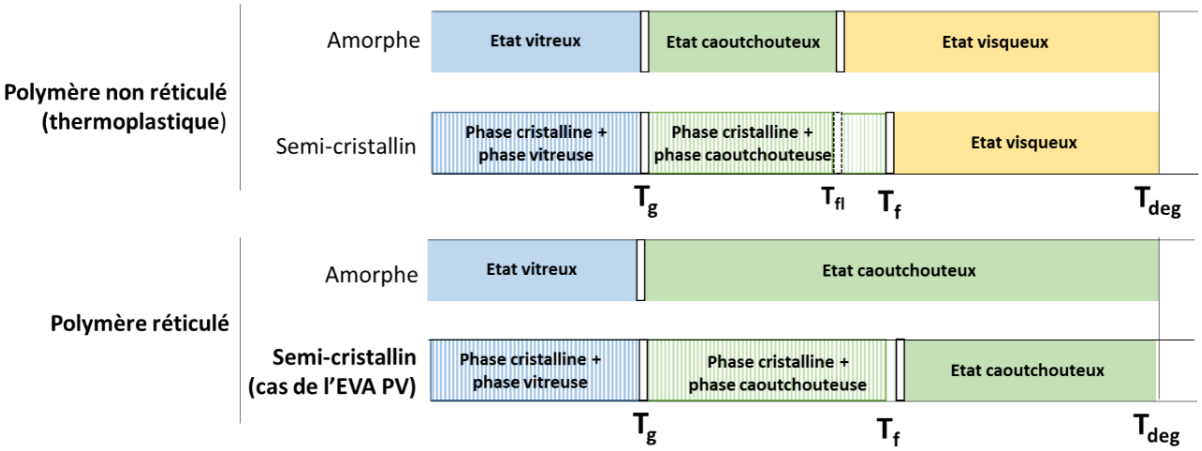


Figure I-3 : *Diagramme d'état des différents types de polymère.*

L'EVA, semi-cristallin, commercialisé pour les applications PV est constitué d'un pourcentage massique d'acétate de vinyle entre 28 % (EVA 28) et 33 % (EVA 33). Sa température de transition vitreuse est de -37 °C, alors que sa température de fusion est comprise entre 60 °C pour l'EVA-33 et 80 °C pour l'EVA-28 [6]. Ce copolymère est formé par polymérisation radicalaire et mis sous forme de films contenant des agents de réticulation (peroxydes), en vue de sa mise en œuvre par stratification (« lamination »). Les agents de réticulation sont activés durant le procédé d'assemblage du module PV et permettent la formation d'un réseau tridimensionnel grâce à la formation de liaisons covalentes entre les macromolécules d'EVA. Cette étape de lamination permet d'abaisser la viscosité de l'EVA, notamment en atteignant une température supérieure à la température de fusion du polymère de façon à ce qu'il puisse s'écouler et s'adsorber dans l'ensemble des aspérités du substrat. Les films d'EVA mis en forme au sein des modules PV sont chauffés à des températures au-delà de 120 °C.

La masse molaire lors du processus de polymérisation radicalaire dépend principalement du pourcentage molaire d'acétate de vinyle introduit. Plus celui-ci est élevé, plus la masse molaire sera élevée. La masse molaire en nombre de l'EVA grade solaire est comprise entre 35 000 et 45 000 g.mol^{-1} [7]. Les unités constitutives dérivées de l'éthylène ont tendance à s'organiser et former des phases cristallines faisant de l'EVA un polymère semi-cristallin. Au contraire, les unités constitutives dérivées de l'acétate de vinyle, de par leur encombrement stérique, ont tendance à limiter l'organisation des macromolécules. Par conséquent, l'augmentation du ratio de motif d'acétate de vinyle entraîne une diminution du taux de cristallinité (X_C) de 17 % pour l'EVA-28 à 13 % pour l'EVA-33 [6].

I.1.1.3 Les matériaux constitutifs du «backsheet»

La face arrière d'un module PV est généralement composée (à 93 % en 2018 [8]) d'une feuille polymère tricouche dénommée « backsheet ». L'assemblage de plusieurs polymères permet d'ajuster les propriétés physico-chimiques de cette structure multicouche pour une bonne adéquation aux contraintes des applications PV [9]. Par exemple, les polymères fluorés, tels que le poly(fluorure de vinyle) (PVF ou le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), souvent utilisés en couche extérieure, garantissent une bonne tenue aux UV et une bonne résistance à la pénétration de l'eau grâce à l'hydrophobicité des groupements fluorés. Le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) ou les polyamides (PA), souvent utilisés en tant que matériau central, assurent une bonne tenue mécanique. Enfin, la couche intérieure peut-être adaptée afin d'assurer une bonne adhérence entre l'encapsulant (EVA) et le «backsheet». Il s'agit généralement d'une couche de polymère fluoré, mais l'EVA peut également être utilisé. La structure la plus courante, pour plus de 50 % du marché en 2018 [8], est l'assemblage PVF-PET-PVF. L'utilisation d'au moins un polymère fluoré au sein du «backsheet» représentait plus de 80 % du marché mondial en 2018 [8].

I.1.1.4 Les verres pour les applications photovoltaïques

Les verres principalement utilisés pour les modules PV sont des verres sodocalciques, c'est-à-dire à base de silice (SiO_2, environ 74 % massique de la composition), d'oxydes de sodium (Na_2O, environ 13 %) et de calcium (CaO, environ 10 %) [10]. Les oxydes de sodium et de calcium abaissent la température de fusion du verre à 700 °C. Le mélange est ensuite mis sous forme de verre plat grâce au procédé du « verre flotté ». Par la suite, une couche anti-reflet est généralement ajoutée afin d'améliorer le rendement de conversion énergétique du module PV. Des traitements de texturation de la face en contact avec l'encapsulant peuvent être appliqués pour accroître l'adhérence entre le verre et l'EVA. Après ces phases de traitement, la plaque de verre est découpée aux dimensions requises et subit une trempe thermique.

I.1.2. Le recyclage des panneaux photovoltaïques à base de silicium cristallin

Il existe à l'heure actuelle peu de procédés industriels de recyclage de panneaux PV. Ces procédés se focalisent uniquement sur la récupération du cadre en aluminium et du verre [3], en se basant sur la directive européenne applicable à la gestion des panneaux PV en fin de vie, en recyclant plus de 85 % de sa masse. En France, Veolia® a mis en œuvre une usine d'incinération/enfouissement de capacité de traitement annuel de 1 800 tonnes de panneaux PV visant le recyclage du verre en remblai et la valorisation des polymères par récupération d'énergie (incinération). De façon générale, les procédés actuellement mis en œuvre à l'échelle pilote permettent uniquement le recyclage ou la valorisation des constituants pour des utilisations à plus faible valeur économique et ne permettant pas la valorisation des métaux à fortes valeurs ajoutées (cuivre, argent et silicium métal).

Toutefois, différents acteurs s'intéressent à un processus de traitement qui permettrait d'augmenter la valorisation des composés issus du recyclage des panneaux PV. Ce processus met classiquement en œuvre trois principales étapes (**Figure I-4**).

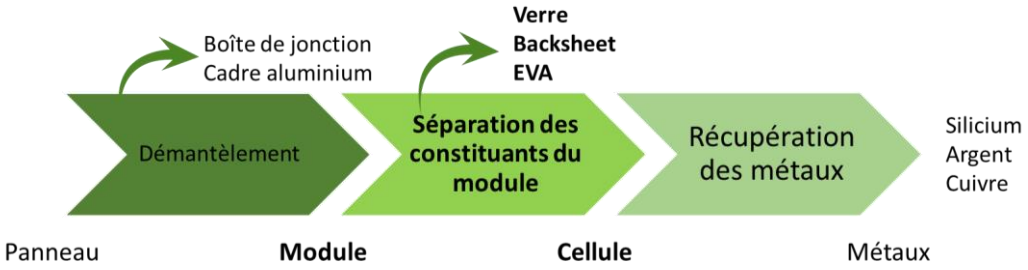


Figure I-4: *Les différentes étapes du recyclage des panneaux PV.*

La phase de prétraitement consiste à démanteler le panneau pour récupérer le cadre en aluminium et la boîte de jonction, ainsi qu'isoler le module. La séparation des constituants du module permet de désassembler ses différents matériaux constitutifs (verre, cellule, backsheet). Les verrous techniques de cette étape sont la séparation de l'EVA des autres constituants et la récupération de matériaux non pollués [11]. Dans le cadre de cette synthèse bibliographique nous nous intéresserons uniquement à la présentation des techniques associées à cette étape de délamination. Après cette étape, il est possible d'accéder aux métaux d'intérêts qui composent la cellule. La récupération de l'argent est peu traitée dans la littérature pour le cas des cellules PV [12,13] et dépend fortement de la nature du séparât obtenu post-délamination. Elle peut néanmoins être assimilée aux technologies de récupération de l'argent dans les autres DEEE, notamment les cartes électroniques qui sont plus largement abordées [14–20].

I.1.3. Les techniques de séparation conventionnelles des constituants du module photovoltaïque

La séparation des différents constituants du module PV est déterminante pour la mise en œuvre d'un procédé de recyclage complet. En effet, dans un objectif de recyclage spécifique de la matière pour une application similaire, cette étape doit permettre a minima la récupération du verre et l'accès aux métaux d'intérêt (silicium, argent), sans contamination secondaire. La séparation des différents constituants du module PV est généralement une combinaison de différentes techniques. Ces techniques peuvent être divisées en trois familles : la délamination chimique, les traitements thermiques et les traitements mécaniques.

I.1.3.1 La délamination chimique

La délamination chimique a pour objectif de dissoudre ou de faire gonfler l'EVA dans un solvant organique à des températures comprises entre 50 et 80 °C [21]. Il est important de noter que la dissolution de polymère réticulé est difficile et l'utilisation de solvants génère principalement un gonflement de l'encapsulant induisant des contraintes mécaniques qui amorcent des séparations [22,23]. La délamination chimique nécessite l'utilisation d'un volume important de solvants afin de permettre l'immersion complète du module PV. Par ailleurs, le toluène qui est le solvant permettant le traitement de dissolution/gonflement le plus efficace de l'EVA [21,24] est nocif pour l'organisme et toxique pour l'environnement. Le recyclage des solvants engendre également des étapes supplémentaires à mettre en œuvre. La séparation du verre et de l'EVA par délamination chimique met en œuvre une durée de traitement relativement longue, quelles que soient les dimensions des pièces à traiter. Il faut compter près de 100 heures pour le traitement d'un module de 22×25 cm² [23]. Par ailleurs, le traitement chimique ne permet pas une bonne séparation de l'EVA avec la cellule ou le backsheet. L'utilisation d'un solvant est généralement couplée à une agitation mécanique ou ultrasonore, énergivore, afin de diminuer la durée de traitement [24].

I.1.3.2 Les traitements thermiques

Les traitements thermiques ont pour objectif de décomposer l'EVA par pyrolyse (sans O_2) ou incinération (avec O_2) soit pour séparer directement le verre et la cellule, soit pour détruire l'EVA résiduel présent sur la cellule. Dans le second cas, cela signifie que le traitement thermique est utilisé à la suite d'une première opération de séparation verre/cellule (chimique ou mécanique). La température de traitement permettant la décomposition quasi-totale de l'EVA (supérieure à 99 %) et du backsheet (supérieure à 85 %) est de 500 °C [25].

Toutefois, lors du traitement thermique d'un module complet, le temps de traitement doit être adapté pour permettre une décomposition de l'EVA même à cœur du module. Cela

nécessite soit un temps de traitement plus long ; supérieur à 3 h à 500 °C pour des pièces de 5×5 cm^2 [26], soit la mise en œuvre d'un pré-traitement mécanique pour aboutir à une granulométrie plus fine, de l'ordre du cm^2, pour abaisser le temps de traitement à moins d'une heure [26]. De plus, les polymères fluorés présents dans le backsheet se décomposent en composés gazeux toxiques tels que l'acide fluorhydrique (HF) [25]. Par conséquent, une étape complexe de post-traitement des effluents gazeux est nécessaire.

I.1.3.3 Les traitements mécaniques

I.1.3.3.1 Broyage/séparation gravimétrique

La séparation gravimétrique fait généralement suite à un traitement thermique. Cette technique est mise en œuvre après un broyage du calcinat et consiste à séparer les fragments de verre des fragments de cellule, à partir de leur différence de masses volumiques. Pour cela, un liquide de masse volumique élevée (supérieure à 2 350 $kg.m^{-3}$) est utilisé. Cela permet aux fragments de cellule (ρ_{cell} ≈2 300 $kg.m^{-3}$) de flotter et aux fragments de verre de couler, car la masse volumique du verre est supérieure à 2 500 $kg.m^{-3}$ [27].

I.1.3.3.2 Écrasement/séparation granulométrique

L'EVA est résilient, ductile et résistant aux fissurations en comparaison du verre, matériau dit fragile, qui est cassant. Cette différence de comportement mécanique va induire une fragmentation différente des matériaux et une séparation de ces derniers lors de leur écrasement. Par conséquent, les fragments de petite taille sont quasi-uniquement composés de verre, tandis que les fragments de plus grande taille sont composés de cellule et d'EVA [27]. La séparation granulométrique, réalisée par tamisage, permet ensuite de séparer les différents fragments en fonction de leur taille.

I.1.3.4 La combinaison des techniques de séparation des différents constituants du module

Comme énoncé précédemment (cf. Introduction §I.1.3), les techniques de séparation des différents constituants du module sont généralement combinées afin de réussir à séparer l'EVA du verre et de la cellule. *Savvilotidou et al.* ont étudié trois combinaisons de procédés de délamination (**Figure I-5**). Cette étude permet de réaliser une comparaison de différentes combinaisons de techniques de séparation envisageables dans le cas d'un procédé de recyclage complet. Il est important de noter que l'ensemble de ces techniques, dans le cadre de cette étude, sont appliquées suite à une réduction de taille par découpe manuelle des morceaux de module afin d'obtenir des échantillons de 2×2 cm^2.

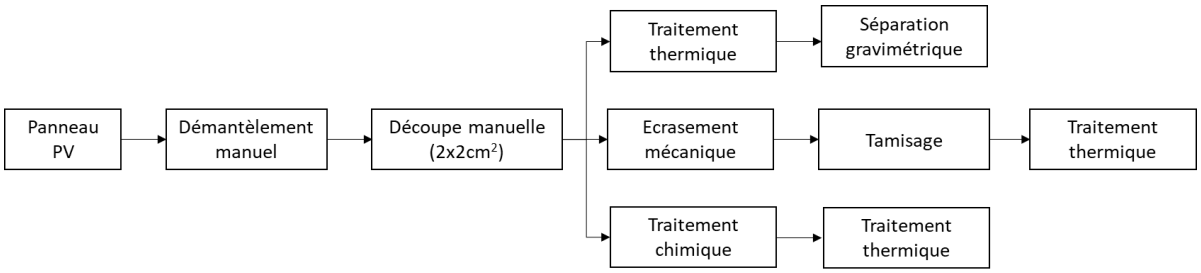


Figure I-5: *Diagramme des opérations unitaires menées pour la délamination d'un module PV selon trois voies comparatives* [27].

La sélectivité des combinaisons de procédés est comparée. Elle définit ici la capacité à isoler uniquement les composants de la cellule sans perdre l'argent. La combinaison du traitement thermique et de la séparation gravimétrique (scénario 1) possède une sélectivité et une efficacité similaires à celles de la combinaison du traitement chimique et thermique (scénario 3). Ces deux couplages sont nettement plus performants que celui du traitement par écrasement mécanique puis traitement thermique (scénario 2) pénalisé par la faible séparation obtenue à partir de l'écrasement mécanique (**Figure I-6**).

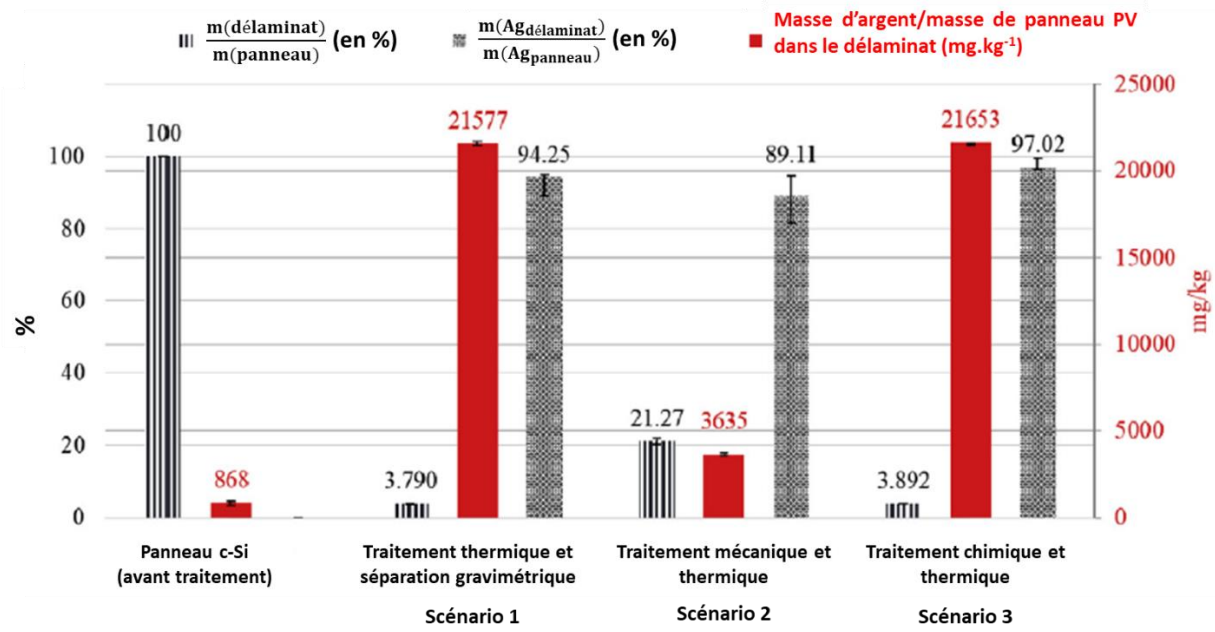


Figure I-6 : *Comparaison de l'efficacité de combinaisons de différentes techniques de séparation des constituants* [27] *– le délaminat définit la matière séparée post-traitement.*

Afin de discuter de l'efficacité de ces combinaisons de techniques de séparation conventionnelles à plus grande échelle, il est possible de s'appuyer sur les résultats de deux projets qui ont été jusqu'à la mise en place à l'échelle-pilote; PHOTOLIFE (2014-2017) [28–32] et FRELP (2014-2016) [4,33].

Le procédé PHOTOLIFE met en œuvre un pré-traitement mécanique de réduction de taille suivi d'une délamination chimique à l'aide de toluène puis d'un traitement thermique (combinaison similaire au scénario 3). Celui-ci permet le recyclage du verre à 92 % de la masse initiale (dont 65 % au grade solaire et 27 % pour un sous-usage), de 70 % de l'argent (pureté non connue) et de 90 % du silicium avec un grade métallurgique. Le procédé dans son ensemble permet le recyclage de 82 % de la masse du panneau et de 75 % de la valeur du panneau.

Le procédé FRELP met en œuvre un procédé de séparation combinant un traitement mécanique de broyage/tamisage suivi d'un traitement thermique d'incinération (combinaison proche du scénario 2). Celui-ci a été développé jusqu'à l'échelle pilote avec un potentiel de traitement estimé à 1 000 tonnes/an. Même s'il permet une récupération partielle du verre et des métaux d'intérêt (cuivre, argent, silicium) avec des grades métallurgiques, l'analyse de cycle de vie du procédé met en avant une forte consommation électrique liée au broyage et un fort impact environnemental causé par l'incinération des polymères, en particulier du backsheet (acidification) [4,33]. Par ailleurs, *Latunussa et al*. mettent en avant la difficulté du traitement des effluents gazeux notamment due à la présence d'acide fluorhydrique.

En conclusion, les différentes techniques de séparation « conventionnelles » des constituants d'un module PV décrites à ce jour dans la littérature sont soit énergivores (traitements thermiques), soit non respectueuses de l'environnement (délamination chimique et traitements thermiques) ou bien faiblement efficaces (traitements mécaniques). Par conséquent, la recherche de techniques de séparation des constituants d'un module PV efficaces, plus sélectives et plus écologiques [33] est nécessaire pour permettre une économie circulaire à faible impact environnemental dans le domaine photovoltaïque.

I.1.4. Les techniques de séparation alternatives

Ainsi, de nouvelles techniques de séparation répondant à ces critères sont actuellement étudiées. Toutefois, les dépôts de brevets associées à ces techniques étant récents il n'y a que peu de publications et informations associées à ces travaux. Par conséquent, leur description ne peut être que peu détaillée.

I.1.4.1 La découpe

Il existe une autre catégorie de procédés mécaniques, mise en œuvre à l'échelle-pilote, qui est la découpe du module dans l'épaisseur de l'EVA. L'utilisation d'un fil de découpe [34], d'une lame chaude [35,36] (NPC incorporated®) ou d'une lame couplée à un plateau chauffant permettant d'atteindre une température supérieure à la température de fusion de l'EVA [37] ont notamment fait l'objet de dépôts de brevets. Ces technologies devraient permettre un temps de

traitement plus court que les procédés cités ci-dessus. Un premier centre de recyclage, porté par Rosi Solar® devrait voir le jour en France d'ici 2023 avec un objectif de recyclage annuel de 2 000 tonnes. Le démantèlement des modules PV, mis en œuvre par Envie 2E Aquitaine®, qui alimentera cette ligne pilote intégrera un procédé de délamination par lame chaude [35,36] proposé par la société japonaise NPC incorporated®.

I.1.4.2 Le traitement hydrothermal

En s'appuyant sur la capacité de l'eau à décomposer les polymères en condition subcritique ou supercritique [38–42], *Schrinjmakers et al.* ont proposé un procédé de délamination des modules PV par traitement hydrothermal [43]. Selon le brevet, les conditions opératoires mises en œuvre sont préférentiellement dans le « domaine subcritique » avec une température comprise entre 150 et 190 °C, et une pression comprise entre 5 et 20 bar. Un agent oxydant, de type peroxyde d'hydrogène ou acide nitrique, peut également être ajouté au milieu hydrothermal Ces travaux sont désormais développés dans le cadre du projet SOLARCYCLE [44].

I.2. Utilisation du CO_2 supercritique pour la délamination de modules photovoltaïques

Une autre famille de procédés étudiée pour la séparation des différentes couches du module PV se base sur l'utilisation du CO_2 supercritique. Avant d'en décrire son exploitation pour la délamination des modules PV, il est nécessaire de présenter ses propriétés qui font de lui un fluide d'intérêt pour le recyclage des panneaux PV en fin de vie à forte valeur ajoutée et à faible impact environnemental.

I.2.1. Le CO_2 supercritique

Le CO_2-SC est un fluide au comportement intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux. Il emprunte à ces deux phases les propriétés physico-chimiques qui les caractérisent, à savoir une densité proche des phases liquides et une diffusivité proche des phases gazeuses.

Le diagramme de phase (P, T) (**Figure I-7**) met en évidence à l'extrémité de la courbe de coexistence liquide-gaz (courbe de vaporisation), la présence d'un point limite défini par *Gibbs* dès 1876 et communément appelé « point critique » (T_c = 31 °C; P_c = 73,8 bar pour le CO_2). Au-delà du point critique se trouve un domaine macroscopiquement homogène appelé « domaine supercritique ».

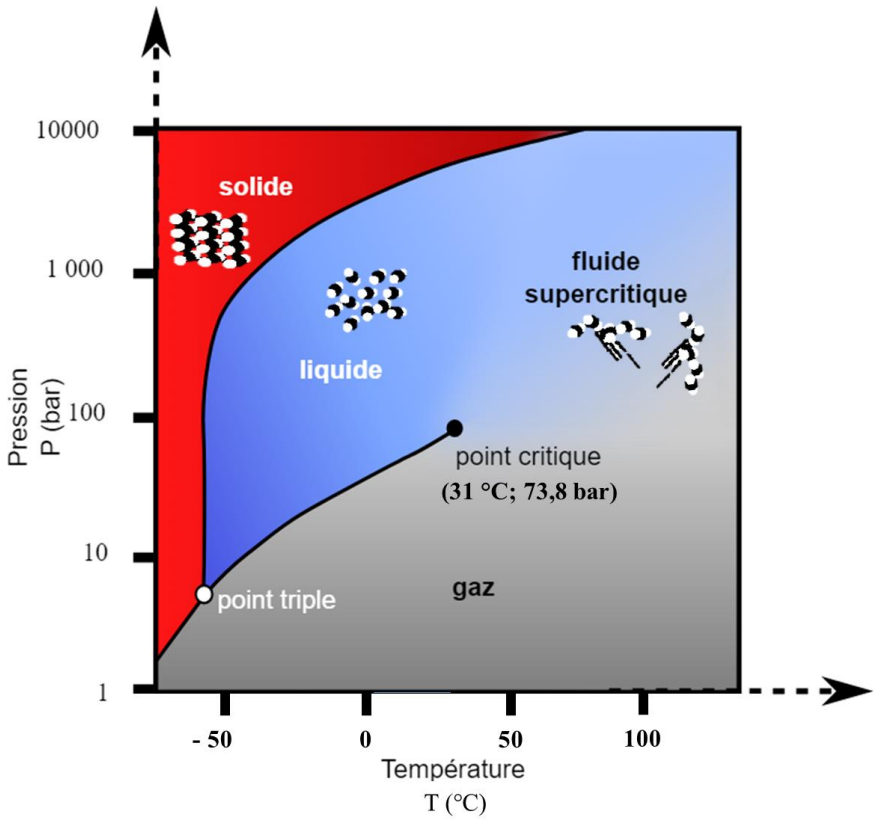


Figure I-7: *Diagramme de phase du CO_2.*

I.2.2. Structure moléculaire et affinité physico-chimique

Le CO_2 est une molécule linéaire constituée de deux moments dipolaires de directions opposées. Le moment dipolaire résultant est nul et la molécule de CO_2 présente un caractère apolaire. Cependant, son moment quadripolaire est non nul. Il provient des distributions de charges négatives et positives autour des atomes constituant la molécule du CO_2 et il est estimé à (-14,27 ± -0,61) 10^{-40} C.m^2 [45]. Ce moment quadripolaire influence fortement les propriétés physico-chimiques du corps pur. Cela explique l'existence d'interactions CO_2-polymère de type électrostatique. Le CO_2 possède également une constante diélectrique statique très faible (inférieure à 1,8 alors que celle de l'eau est de 80,5 dans les conditions normales) [46] et une faible polarisabilité par unité de volume (α/v=2,913 10^{-24} cm^3) [47], ce qui explique sa très faible affinité pour les composés inorganiques polaires tels que l'eau, les ions métalliques et les oxydes. Il s'agit d'un fluide dense hydrophobe avec une polarité comparable à celle de l'hexane.

I.2.3. Masse volumique

La masse volumique diminue en fonction de la température à pression constante et augmente avec la pression à température constante (**Figure I-8**). Dans le domaine supercritique, la masse volumique du CO_2 est du même ordre de grandeur que celle d'un liquide. À 0 °C et 20 °C, la discontinuité de cette propriété s'explique par le passage de l'état liquide à l'état

gazeux. Au-delà du point critique cette discontinuité n'existe plus. Dans les conditions supercritiques, la masse volumique est finement ajustable grâce à la variation de la pression et de la température.

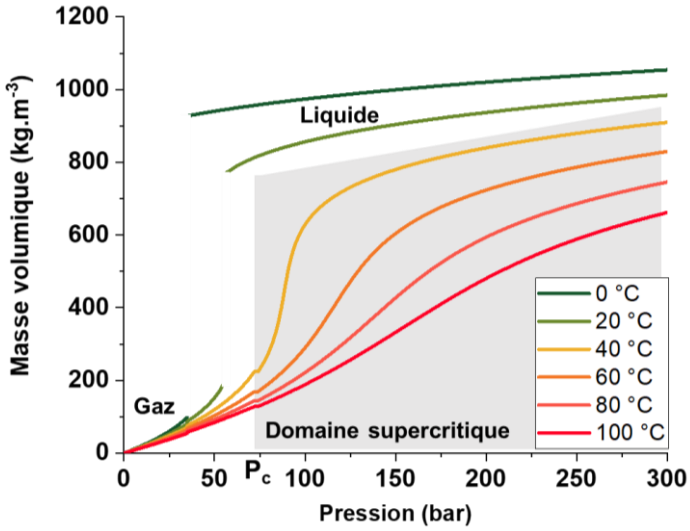


Figure I-8 : *Variation de la masse volumique (kg.m^{-3}) du CO_2 en fonction de la pression (bar) et de la température (°C) (Données NIST 2020).*

I.2.4. Viscosité

La viscosité diminue en fonction de la température à pression constante et augmente en fonction de la pression à température constante (**Figure I-9**). Dans le domaine supercritique, la viscosité du CO_2 est intermédiaire entre celle du liquide et du gaz. Pour les températures supérieures à 60 °C, cette propriété est plus proche de celle du gaz.

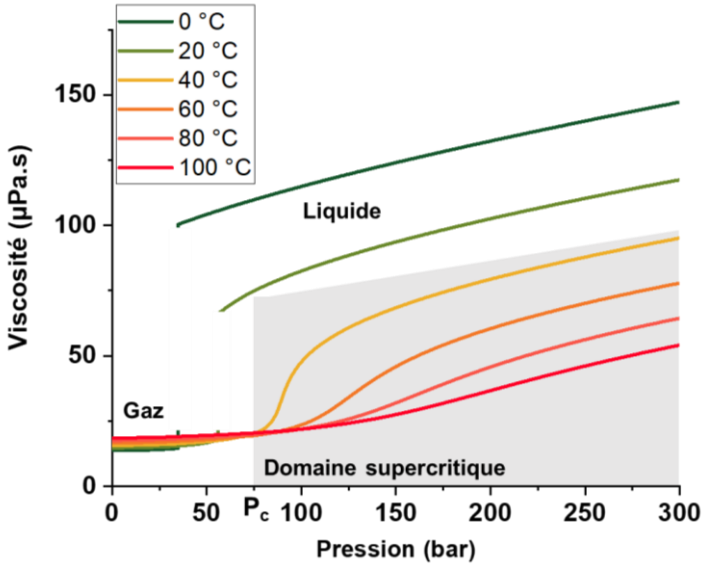


Figure I-9 : *Variation de la viscosité (µPa.s) en fonction de la pression et de la température (°C) (Données NIST 2020).*

Cette faible viscosité (20-80 µPa.s) est entre un à deux ordres de grandeur plus faible que la viscosité de l'eau à 20 °C et pression atmosphérique (1 000 µPa.s). Cela facilite notamment, la pénétration du CO_2-SC dans les matrices polymères.

I.2.5. Conclusion sur les propriétés du CO_2 supercritique

La faible viscosité (proche de l'état gazeux) couplée à la masse volumique élevée (proche de l'état liquide) du CO_2-SC (**Tableau I-1**), en font une bonne espèce pénétrante de matrices polymères.

Le coefficient d'autodiffusion, représente la diffusion d'une molécule du corps pur dans un milieu constitué de corps purs de même nature. L'autodiffusion du CO_2 dans le domaine supercritique est intermédiaire entre celle de l'état liquide et gazeux. Ces propriétés permettent l'absorption d'une quantité importante de CO_2 dans les polymères (jusqu'à 50 % de la masse du polymère) avec une cinétique de diffusion rapide [48]. De plus, l'ajustement de ces propriétés en fonction de la pression et de la température confère à ce fluide un caractère modulable intéressant dans le cadre du développement d'un procédé.

Tableau I-1 : *Ordres de grandeur de quelques propriétés physico-chimiques du CO_2 dans les domaines gazeux, liquide et supercritique* [49].

Domaine	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Viscosité (Pa.s)	Coefficient d'autodiffusion ($m^2.s^{-1}$)
Gazeux (1 atm, 15-30 °C)	0,6-2	$(1\text{-}3).10^{-5}$	$(0,1\text{-}0,4).10^{-4}$
Supercritique (T_c,P_c)	200-500	$(1\text{-}3).10^{-5}$	$0,7.10^{-7}$
(T_c,4 P_c)	400-900	$(3\text{-}9).10^{-5}$	$0,1.10^{-7}$
Liquide (1 atm, 15-30 °C)	600-1600	$(0,2\text{-}3).10^{-3}$	$(0,2\text{-}2).10^{-9}$

Enfin, les procédés mettant en œuvre du CO_2 supercritique possèdent des avantages non négligeables dans le cadre d'une application pour un procédé de recyclage à faible impact environnemental. En effet, le procédé CO_2-SC est un procédé sec ne générant pas d'effluents secondaires à gérer et où le CO_2 est facilement réutilisable en circuit fermé. Par ailleurs, le CO_2 n'induit aucune contamination chimique et est considéré comme un solvant « vert » [50].

I.2.6. La délamination en milieu CO_2 supercritique

Après avoir introduit le CO_2 supercritique et mis en avant ses propriétés d'intérêt pour la mise en œuvre d'un procédé de recyclage, l'état de l'art de la délamination de structures multicouches en milieu CO_2-SC est présenté.

I.2.6.1 La délamination CO_2-SC avec co-solvant

La délamination CO_2-SC avec co-solvant d'une structure multicouche à base de polymère repose sur les mêmes principes que la délamination chimique (cf. §I.1.3.1). Ils ont pour objectif la dissolution ou le gonflement du polymère composant la structure multicouche par les solvants utilisés. Dans ce cas, le CO_2-SC joue le rôle de fluide vecteur du solvant afin d'améliorer la diffusivité du mélange et d'abaisser le temps de traitement.

I.2.6.1.1 Application aux cartes électroniques

Le procédé de délamination en milieu CO_2-SC a été mis en œuvre pour la séparation des différents constituants des cartes électroniques dont le substrat est composé de résine époxy [51]. *Sanyal et al.* ont étudié un polymère avec une T_g égale à 171 °C. Afin d'optimiser la délamination des différentes couches constituant le déchet électronique, les paramètres opératoires retenus sont : une température de 180 °C (au-delà de la T_g), une pression de 138 bar, ainsi que l'ajout d'eau (7 % volumique) pour faciliter la séparation. Les auteurs concluent en indiquant que la séparation est potentiellement liée en partie au phénomène de moussage de l'époxy provoqué par le CO_2-SC.

Pour le même type de déchets, à savoir les cartes électroniques à base d'époxy, *Hsu et al.* ont mis en œuvre un procédé de délamination CO_2-SC couplé à l'utilisation d'acide sulfurique (2 M) pour un traitement de 4 heures à 148 bar et 120 °C [52]. Ce travail met en avant une modification morphologique importante du polymère traité présentant de nombreux pores et fragilisant efficacement la structure en vue de la récupération de ses différents constituants. Dans ce cas, le CO_2 n'est qu'un vecteur et les modifications morphologiques induites par le procédé sont causées par l'effet de l'acide couplé à la température.

I.2.6.1.2 Application aux modules PV

La délamination de modules PV en milieu CO_2-SC, couplée à l'utilisation de co-solvants, a fait l'objet d'un dépôt de brevet par *Aymonier et al.* [53] et d'une publication par *Lovato et al.* [54]. Les travaux de *Lovato et al.* [54] mettent en avant une délamination efficace de l'ensemble des couches d'échantillons de modules PV de dimensions 1,8×3,6 cm² à 180 °C, 75 bar avec un ratio solide liquide de 1/12 $g_{sol}.g^{-1}_{liq}$, en utilisant du toluène comme agent de délamination chimique, pour un temps de traitement de 3 h 30. La séparation finale est assurée grâce à un post-traitement à l'aide d'un broyeur à boules planétaires. Lors de cette étude, d'autres solvants ont également été évalués tels que l'acétone, l'hexane ou le dichlorométhane mais ces derniers n'ont pas permis d'obtenir une séparation aux différentes interfaces. *Aymonier et al.* revendiquent dans leur brevet une délamination efficace obtenue grâce à l'utilisation d'un

mélange eau/acétone/CO_2, évitant l'utilisation du toluène, pour une température comprise entre 90 et 120 °C et une pression supérieure à 100 bar. La fraction volumique de co-solvants liquides introduite est supérieure à 15 %. La délamination mise en œuvre permet la séparation du verre et du backsheet de l'EVA. La cellule reste encapsulée dans l'EVA et forme une structure EVA/cellule/EVA.

I.2.6.2 La délamination CO_2-SC sans co-solvant

La délamination en milieu CO_2-SC, sans co-solvant, a été observée pour une structure polymère multicouche composée de polystyrène (PS) et de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [55]. *Sumey et al.* présentent des résultats de séparation non désirés issus d'expériences de moussage en milieu CO_2-SC (**Figure I-10**). En effet, l'objectif de l'étude était de parvenir à mousser à la fois le PS et le PMMA au sein de la structure multicouche. Cependant, à partir de 200 bar une séparation des couches est observée (**Figure I-10.b**). Cette délamination est accentuée lorsque la température opératoire augmente à partir de 60 °C (**Figure I-10.c**).

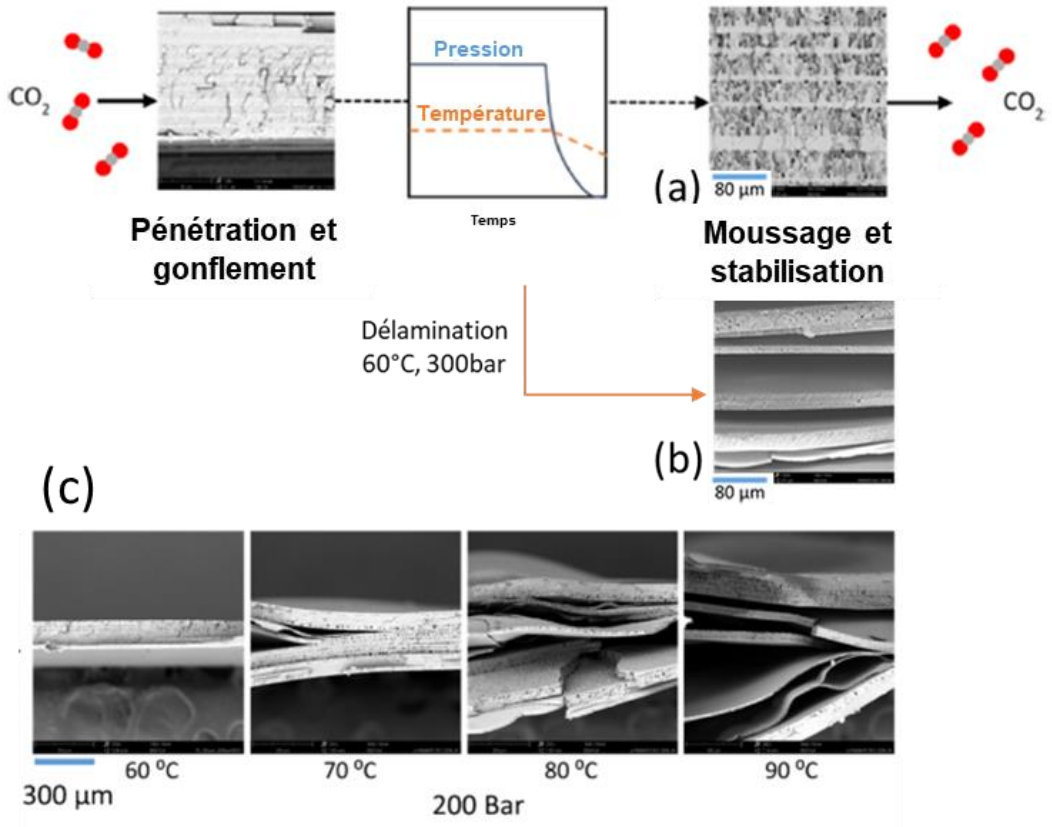


Figure I-10 : ***(a)*** *Différentes étapes du procédé de moussage d'une structure multicouche à base de polymères induisant* ***(b)*** *des délaminations non désirées.* ***(c)*** *Comparaison du degré de délamination en fonction de la température à 200 bar* [55].

Wang et al. ont mis en œuvre ce traitement avec succès afin d'exfolier des nanocomposites polypropyène/graphène [56]. Ces derniers démontrent que plus l'expansion du polymère générée par son moussage est importante, favorisée notamment par une augmentation de la température, plus la délamination des feuillets de graphène est efficace.

C'est sur ce même principe que repose le procédé étudié au cours de ce travail de thèse. En effet, celui-ci utilise la capacité du CO_2 à mousser l'EVA présent au sein des modules PV pour en séparer ses différentes couches. Comme présenté dans l'introduction générale, le procédé de délamination dans son ensemble se compose de trois étapes, l'absorption du CO_2 dans l'EVA, le moussage de l'EVA et la séparation des différentes interfaces du module PV (**Figure I-11**).

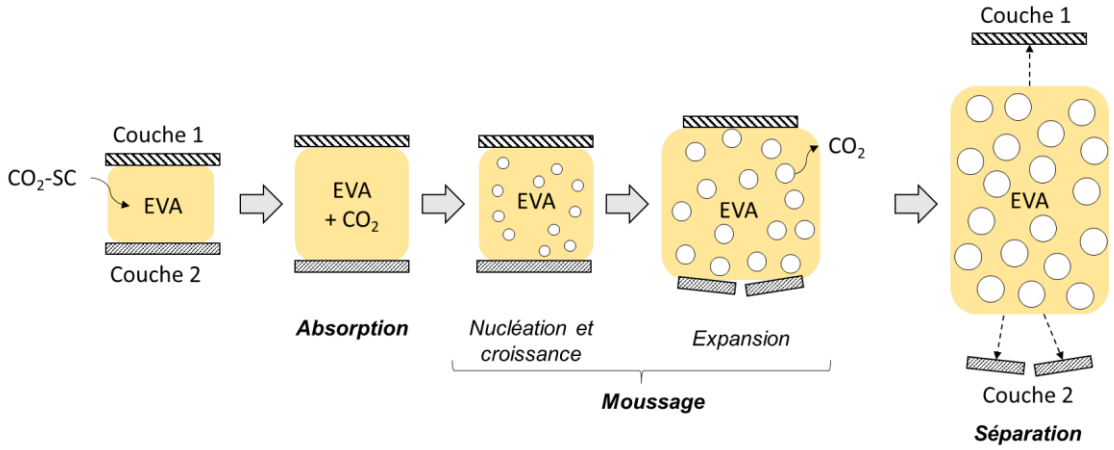


Figure I-11: *Diagramme bilan des différentes étapes constituant le procédé de délamination en milieu CO_2-SC.*

Par la suite, les éléments de la littérature permettant d'expliciter chacune des étapes constitutives du procédé sont détaillés.

I.3. L'absorption du CO_2 supercritique dans les polymères

L'absorption du CO_2-SC dans les polymères a été étudiée et décrite pour différents procédés d'imprégnation, de fonctionnalisation ou de moussage [48,57,58]. Ces différentes études ont permis une meilleure compréhension des mécanismes d'absorption et de l'influence des principaux paramètres opératoires. Cette absorption peut être décrite par deux grandeurs, la solubilité, permettant de définir l'équilibre thermodynamique du mélange CO_2/polymère et le coefficient de diffusion décrivant la cinétique d'absorption du fluide dans le polymère. Dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de délamination par CO_2-SC, la solubilité est un paramètre important permettant d'expliquer le phénomène de moussage. D'autre part, le coefficient de diffusion est une donnée nécessaire afin de pouvoir estimer le temps de

traitement. Ces deux grandeurs peuvent être estimées et interpolées sur la gamme opératoire d'intérêt à partir de modèles (cf. §I.3.2 et §I.3.3) validés par des mesures expérimentales judicieusement choisies (cf. §I.3.4).

I.3.1. Généralités

L'absorption du CO_2-SC dans les polymères correspond à l'incorporation des molécules de CO_2 dans le volume libre du polymère. Ce processus dépend à la fois des propriétés du fluide, et des caractéristiques physico-chimiques du polymère ainsi que des interactions polymère/fluide mises en œuvre.

Comme cela a été précédemment décrit (cf. §I.2), les propriétés du fluide dépendent fortement des conditions de pression et de température. Une propriété importante qui influence les propriétés d'absorption d'un fluide dans une matrice polymère est le volume occupé par les molécules de CO_2 ($\hat{V}$ le volume molaire en $m^3.mol^{-1}$). Ce dernier est relié à la masse volumique **(Eq. I.1)**.

$$\hat{V} = M/\rho \qquad \textbf{(Eq. I.1)}$$

où M est la masse molaire ($kg.mol^{-1}$) et ρ sa masse volumique ($kg.m^{-3}$). Celle-ci dépend fortement de la pression et de la température comme décrit dans le paragraphe I.2.3.

La cinétique d'absorption est quant à elle influencée par la viscosité du CO_2 variant également fortement en fonction des paramètres opératoires comme décrit au paragraphe I.2.4.

Les caractéristiques du polymère qui déterminent sa capacité à être pénétré par un fluide sont son état physique et son organisation (cf. §I.1.1.2). Cette dernière est liée à la présence de liaisons intra- ou intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène. Une grandeur caractéristique de l'organisation d'un polymère est son taux de cristallinité. De plus, la mobilité des chaines du polymère peut être réduite lorsque celui-ci est réticulé. L'ensemble de ces caractéristiques détermine la mobilité des chaines du polymère permettant de décrire sa capacité à se déformer en présence d'un fluide dense, et l'existence d'un volume libre plus ou moins important en son sein.

Les interactions polymère/fluide dépendent des affinités physico-chimiques des composés l'un envers l'autre. Elles peuvent être attractives ou répulsives selon la structure de ces composés. Celles-ci peuvent être étudiées grâce à la spectroscopie vibrationnelle telle que la spectroscopie infrarouge ou la spectroscopie RAMAN [59].

Les modèles, permettant d'accéder à la solubilité ainsi qu'au coefficient de diffusion du CO_2 dans le polymère, décrits dans les paragraphes suivants (cf. §I.3.2 et §I.3.3), utilisent les

propriétés et caractéristiques précédemment décrites comme données d'entrée et paramètres. Toutefois, des mesures expérimentales sont nécessaires pour ajuster ces modèles (cf. §I.3.4).

I.3.2. La modélisation de la solubilité du CO_2 dans un polymère

La solubilité du CO_2 dans un polymère peut être déterminée à l'aide d'équations d'état (EoS) ou par modélisation moléculaire. Les méthodes de détermination de la solubilité à partir de calculs de modélisation moléculaire ne seront pas détaillées dans le document car non traités dans le cadre de cette thèse. Les EoS relient entre elles, la pression, le volume et la température de sorte à déterminer les équilibres de phase polymère/fluide. Ces équations permettent de connaître la solubilité du fluide dans le polymère grâce à la fraction volumique $(\emptyset_1)$ de fluide dans le polymère.

I.3.2.1 Les équations d'état cubiques

L'utilisation d'équations d'état cubiques pour les fluides SC est courante car elles sont faciles à mettre en œuvre. Parmi les modèles décrits dans la littérature, les équations d'état de Peng-Robinson (PR) [60], Sako-Wu-Prausnitz (SWP) [61] et de Soave–Redlich–Kwong–Soave (SRK) [62] sont les plus utilisées de cette famille de modèles. Cependant, leurs applications pour les polymères restent limitées car elles nécessitent la détermination du point critique et de la pression de vapeur du polymère [63]. Ces données sont rarement disponibles pour les polymères [64].

I.3.2.2 L'approche « Lattice Fluid »

I.3.2.2.1 Flory-Huggins

Flory [65] et *Huggins* [66] ont représenté les mélanges polymère/fluide sous la forme d'une matrice de volume fixe composée de segments de chaines de polymère et des molécules du fluide interagissant les uns avec les autres (**Figure I-12**).

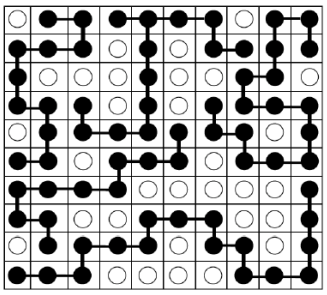


Figure I-12 - *Représentation schématique du modèle thermodynamique Flory-Huggins – les cercles noirs représentent les segments de chaine de polymère et les cercles blancs les molécules de solvant* **[58]**.

À partir de cette représentation, l'entropie et l'enthalpie de mélange (polymère/fluide) sont exprimées, de façon simplifiée, en fonction de la fraction volumique de fluide dans le polymère ($Ø_1$) et du paramètre d'interaction de Flory-Huggins (X_{12}) **(Eq. I.2)**.

$$X_{12} = \frac{z\Delta\varepsilon_{12}}{kT} \qquad \textbf{(Eq. I.2)}$$

où z est la coordinence des molécules arrangées dans l'espace quasi-matriciel (« quasi-lattice system »). Cette grandeur permet notamment d'estimer le nombre de contacts intermoléculaires de chaque chaîne ($\approx zr_2$) où r_2 désigne l'espace occupé dans la matrice par une macromolécule de polymère. $\Delta\varepsilon_{12}$ désigne l'échange d'énergie entre le fluide (1) et le polymère (2) dû aux interactions intermoléculaires ($J.mol^{-1}$).

Cependant, cette théorie n'est pas adaptée pour prédire les équilibres de phase des fluides supercritiques principalement parce que le coefficient d'interaction est considéré constant et que les volumes libres ne sont pas pris en compte dans ce modèle [67].

I.3.2.2.2 Sanchez-Lacombe

Pour pallier cet inconvénient, *Sanchez et Lacombe* ont introduit la notion de sites libres (**Figure I-13**) dans le système fluide-polymère [68].

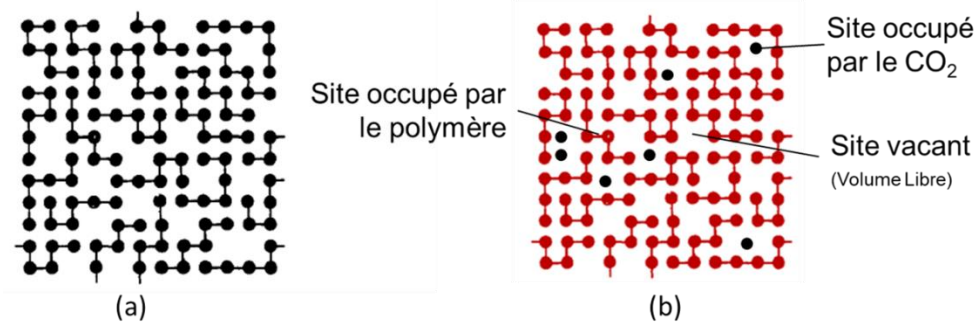


Figure I-13 ***:(a)*** *Représentation d'un espace bidimensionnel occupé par une molécule pure occupant 6 sites* ***(b)*** *Représentation d'une matrice polymère bidimensionnelle imprégnée par un fluide (ici le CO_2)* **[68]**.

L'EoS Sanchez-Lacombe est une des équations les plus utilisées pour déterminer les équilibres de phase d'un mélange polymère/fluide car elle permet de prédire l'absorption du CO_2 dans le polymère en fonction des conditions de pression et de température, à partir de trois paramètres inhérents au polymère : les pression, température et densité caractéristiques. Cette EoS est définie pour les polymères liquides de masse molaire en nombre suffisamment élevée (> 8 000 $g.mol^{-1}$), car la solubilité du polymère dans le fluide doit être nulle. Toutefois, elle est également valide pour les polymères amorphes solides lorsque la température opératoire est

supérieure à la température de transition vitreuse (T_g). Les polymères dans cet état caoutchouteux peuvent en effet être assimilés à des liquides dans le cadre de la mise en œuvre de l'équation d'état de Sanchez-Lacombe [69]. Les termes de cette équation d'état sont détaillés dans le chapitre 3 (cf. §III.3.1).

I.3.2.3 L'approche de la théorie des perturbations

La théorie des perturbations permet de considérer une diversité d'interactions intra- et intermoléculaires (répulsives et attractives), en considérant les molécules comme des sphères dures. L'approche la plus connue de cette famille se dénomme « Statistical Association Fluid Theory » (SAFT) [70]. De nombreuses modifications ont depuis été apportées à cette théorie. À ce jour, la version PC-SAFT [71] est la plus utilisée pour la description des mélanges polymère/fluide. Cette théorie permet également de considérer des polymères de plus faible masse molaire (< 8 000 $g.mol^{-1}$). Cependant, l'approche SAFT est significativement plus coûteuse en temps de calcul (CPU) par rapport aux approches « Lattice Fluid » et aux équations d'état cubiques.

I.3.2.4 Conclusion sur les approches de modélisation de la solubilité du CO_2 dans un polymère

Le choix du modèle thermodynamique est un compromis entre précision, accessibilité des données d'entrée et coût en temps de calcul. En considérant l'ensemble de ces éléments [72], le modèle Sanchez-Lacombe est le modèle retenu comme étant le plus pertinent dans l'objectif de déterminer les conditions opératoires favorables à la solubilisation du CO_2 dans l'EVA. Ce modèle permet également la détermination de l'équilibre de phase CO_2/EVA et des grandeurs qui y sont associées telles que la masse volumique du mélange, le potentiel chimique du mélange ou encore la concentration de CO_2 absorbée. L'ensemble de ces données sont essentielles pour l'étude du moussage.

I.3.3. Diffusion d'un fluide dans un polymère

La diffusion moléculaire, selon la définition de « International Union of Pure and Applied Chemistry » (IUPAC) [73], est le transport net des molécules qui résulte de leurs seuls mouvements moléculaires en l'absence de mélange turbulent. Dès qu'il existe un gradient de concentration, il y a diffusion pour atteindre l'équilibre. Dans le cas de notre étude, elle est exprimée à l'aide du coefficient de diffusion (D en $m^2.s^{-1}$), traduisant le déplacement des molécules du fluide dans le polymère. La diffusion dépend des paramètres et caractéristiques clés de l'absorption du CO_2-SC (cf. §I.3.1). Toutefois, le transfert des molécules est également influencé par d'autres paramètres expérimentaux tels que la géométrie des échantillons ou le

flux du fluide. La diffusion d'un fluide dans un polymère a été mise en équations selon différentes approches décrites par la suite.

I.3.3.1 L'approche empirique

La théorie mathématique de la diffusion proposée par *Fick* en 1855 est basée sur l'hypothèse que le taux de transfert de la substance diffusante à travers la surface unitaire d'une section (F en mol.m^{-2}.s^{-1}) est proportionnelle au gradient de concentration mesuré normalement par rapport à la section **(Eq. I.3)**.

$$F(t) = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad \textbf{(Eq. I.3)}$$

Crank dans son écrit « Mathematicals of Diffusion » [74], énumère les solutions analytiques aux équations de diffusion de *Fick* pour différentes formes géométriques et conditions limites. Ces solutions permettent de déterminer le coefficient de diffusion, notamment grâce au suivi expérimental de la masse du système étudié.

I.3.3.2 Théorie du volume libre

La théorie du volume libre (« Free volume theory »), permettant de décrire la diffusion du CO_2 dans un polymère, semble faire consensus [75]. Elle relie le coefficient d'autodiffusion du CO_2 (D_{self}), c'est-à-dire la diffusion du CO_2 dans un volume de CO_2 contenu dans le polymère, à la fraction de volume libre dans le polymère (V_l) à partir de la mobilité de l'espèce pénétrante (m_D) **(Eq. I.4)** et **(Eq. I.5)**.

$$D_{self} = RTm_D \qquad \textbf{(Eq. I.4)}$$

$$m_D = A_D \exp(-B_D/V_l) \qquad \textbf{(Eq. I.5)}$$

où V_l dépend de la température, de la pression et de la fraction volumique du CO_2. A_D et B_D sont des paramètres expérimentaux.

La mobilité du CO_2 dans le polymère peut être exprimée en fonction du volume spécifique du mélange ($\hat{V}_{mix}$) [76,77] **(Eq. I.6)** et **(Eq. I.7)**.

$$D_{self} = RTA\exp\left(\frac{-B}{\hat{V}_{mix} - \hat{V}^{\circ}_{mix}}\right) \qquad \textbf{(Eq. I.6)}$$

$$\hat{V}^{\circ}_{mix} = (1 - w_{CO2})\hat{V}^{\circ}_{poly} + w_{CO2}\hat{V}^{\circ}_{CO2} \qquad \textbf{(Eq. I.7)}$$

où $\hat{V}^{\circ}_{poly} \approx 1{,}3V_W$ désigne le volume spécifique du polymère seul, pouvant être calculé à partir des volumes spécifiques de Van der Waals (V_W) définis pour les polymères dans des tables de

données [78]. $\hat{V}^{\circ}_{CO2} = 0{,}589$ cm^3.g^{-1} [79] est le volume spécifique du CO_2 seul et w_{CO2} la fraction massique de CO_2.

Le coefficient d'autodiffusion du CO_2 (D_{self}) est une grandeur intermédiaire de calcul nécessaire pour déterminer le coefficient de diffusion mutuel (D_{mutual}) du CO_2 dans le polymère. En effet, une équation **(Eq. I.8**) permet de relier le coefficient de diffusion mutuel au coefficient d'autodiffusion et au potentiel chimique du CO_2 (μ_1) dans le polymère [77].

$$D_{mutual} = \frac{x_2 D_{self}}{RT}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P} \qquad \textbf{(Eq. I.8)}$$

où x_1 et x_2 désignent respectivement la fraction molaire de CO_2 (mol de CO_2.mol^{-1} de mélange) et de polymère (mol de polymère.mol^{-1} de mélange).

Les grandeurs thermodynamiques exprimées dans ce modèle peuvent être calculées à partir d'un modèle thermodynamique (paragraphe I.3.2) tel que celui de Sanchez-Lacombe (cf. Chapitre 3 §III.3.1).

I.3.3.3 L'influence de la concentration du fluide dans le polymère

Le coefficient de diffusion n'est pas constant pour un couple polymère/fluide donné pour des conditions de pression et de température données. Il est notamment influencé par les interactions intermoléculaires (fluide/fluide et fluide/polymère), et dépend donc directement de la concentration du fluide dans le polymère, notée C [80]. Par conséquent, le coefficient de diffusion pour une concentration de fluide faible dans le polymère est différent de celui pour une concentration élevée. La relation valable **(Eq. I.9**) pour les pressions élevées (> 100 bar) est de type exponentiel.

$$D(C,T,P) = D_0(T,P)\exp(\beta C) \qquad \textbf{(Eq. I.9)}$$

où β (< 1) désigne le paramètre expérimental déterminé par régression et $D_0(T,P)$ le coefficient de diffusion (m^2.s^{-1}) déterminé pour la pression P (Pa) et la température T (K).

I.3.4. Détermination expérimentale de la solubilité et du coefficient de diffusion du CO_2 dans un polymère

La littérature propose différentes méthodes expérimentales pour étudier la solubilité et la diffusion du CO_2 dans un polymère. Ces méthodes sont regroupées par familles selon la grandeur physique mesurée : gravimétriques (cf. §I.3.4.1), spectroscopiques (cf. §I.3.4.2), manométriques (cf. §I.3.4.3) ou volumétriques (cf. §I.3.4.4). Les mesures de la solubilité et de la diffusion peuvent être effectuées à partir du même montage expérimental. La mesure de la

variation de la grandeur physique à l'équilibre permet de déterminer la solubilité et les mesures au cours du temps permettent de déterminer le coefficient de diffusion.

I.3.4.1 Gravimétrie

Les méthodes gravimétriques consistent à suivre l'évolution de la masse du mélange polymère/fluide *in situ* par l'intermédiaire de différents appareillages tels que la balance à suspension magnétique [81] et la microbalance à quartz [82], ou bien ex-situ par le suivi massique de la désorption [83]. La variation massique ($\Delta m/m_0$) du polymère est reliée à la fraction massique de CO_2 dans le polymère (w_1) **(Eq. I.10)**.

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{w_1}{1 - w_1} \qquad \textbf{(Eq. I.10)}$$

I.3.4.2 Spectroscopie

Lors d'une analyse par spectroscopie FTIR [84], un pic caractéristique correspond à l'absorbance de l'émission du signal infrarouge par l'échantillon étudié à une longueur d'onde donnée. Cette méthode permet de déterminer le gonflement de l'échantillon et la concentration de CO_2 dans le polymère à partir de l'absorbance mesurée pour les pics caractéristiques du CO_2 [85–87].

I.3.4.3 Manométrie

Les méthodes manométriques consistent à suivre l'évolution de la pression du système au cours du temps. En effet, une décroissance de pression liée à l'absorption du CO_2 dans un polymère est mesurable [88]. À partir de la mesure de l'évolution de la pression, il est possible de déterminer la masse de CO_2 absorbée dans le polymère **(Eq. I.11)** grâce à une équation d'état reliant la pression à la masse volumique et la connaissance du volume non occupé (V_{no}) dans l'autoclave haute-pression de travail.

$$m_{CO2}^{imp}(t) = m_{CO2}^{\circ} - \rho(t)V_{no}(t) \qquad \textbf{(Eq. I.11)}$$

où $m_{CO2}^{imp}(t)$ désigne la masse de CO_2 absorbée dans le polymère à l'instant t, m_{CO2}° la masse de CO_2 introduite dans l'autoclave haute-pression de travail.

Deux types de mesure manométriques existent ; la mesure absolue [89] et la mesure différentielle [90]. Ces techniques sont peu précises pour les échantillons présentant des gonflements importants (supérieurs à 10 %).

I.3.4.4 Volumétrie

Cette technique consiste à suivre *in situ* la variation de volume d'un polymère (ΔV). Elle est basée sur l'hypothèse que la fraction volumique de CO_2 correspond au rapport entre la

variation volumique induite par le CO_2 (ΔV) et le volume total du mélange CO_2/polymère à l'équilibre (V_∞) **(Eq. I-12)** [91].

$$\emptyset_1 = \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty} = \frac{\Delta V}{V_\infty} \qquad \textbf{(Eq. I-12)}$$

Ainsi, le gonflement de l'échantillon ($\Delta V / V_0$), avec V_0 le volume initial du polymère, peut être relié à la fraction volumique de CO_2 dans le polymère ($\emptyset_1$) **(Eq I-13)**.

$$Gonflement\ (\%) = \frac{\Delta V}{V_0} \times 100 = \left(\frac{\emptyset_1}{1 - \emptyset_1}\right) \times 100 \qquad \textbf{(Eq I-13)}$$

Cette méthode nécessite l'utilisation d'un autoclave haute-pression composée de hublots transparents permettant la mesure de la variation dimensionnelle de la surface ou de l'épaisseur d'un échantillon, à l'aide d'une caméra [91]. Pour déterminer par mesure volumétrique le coefficient de diffusion, la solubilité du polymère dans le CO_2 est supposée nulle. Il est alors possible de relier la variation de volume à la variation de masse **(Eq. I.14**) et d'utiliser les solutions mathématiques aux équations de diffusion [74,92,93].

$$\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0} = \frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty} \qquad \textbf{(Eq. I.14)}$$

Cette méthode est mise en œuvre au cours de ce travail de thèse car le matériel qui y est associé, à savoir un montage optique composé d'un éclairage, une caméra et un objectif, peut également être utilisé pour décrire les phénomènes de moussage. Par ailleurs, cette technique est bien adaptée aux polymères qui présentent un gonflement important (supérieur à 10 %) en milieu CO_2-SC comme cela est le cas pour la famille des élastomères dont l'EVA fait partie.

I.3.5. Cas de l'absorption du CO_2 dans l'EVA

L'absorption du CO_2 dans l'EVA a été étudiée pour différents ratios de motif VA (acétate de vinyle) (teneurs massiques variant entre 16 % et 28 %) [94]. Dans cette étude, la solubilité du CO_2 dans l'EVA augmente avec le ratio de motif VA.

Jacobs et al. ont effectué des mesures de solubilité du CO_2 dans l'EVA-40 avec une teneur massique en VA de 40 % [92]. L'absorption du CO_2 dans l'EVA- 40 pour une pression de 250 bar atteint une fraction massique de 0,47 $g_{co2}.g^{-1}_{EVA}$ à 50 °C et 0,35 à 75 °C. Dans cette étude, la diffusion du CO_2 dans l'EVA a également été étudiée. Le coefficient de diffusion déterminé expérimentalement à 50 °C et 150 bar est de l'ordre de 1×10^{-9} $m^2.s^{-1}$. Cette valeur fait partie de la gamme haute du coefficient de diffusion du CO_2-SC dans un polymère solide, comprise entre 0,01 et 10×10^{-9} $m^2.s^{-1}$ [48].

I.4. Le moussage des polymères à partir du CO_2 supercritique

Le moussage des polymères permet de conférer aux matériaux de meilleures propriétés de résistance mécanique [95] ou d'isolation thermique [96]. La compréhension du mécanisme de moussage par un agent physique (gaz ou fluide supercritique) est décrite dans la littérature dans le but d'avoir un meilleur contrôle de la morphologie du polymère expansé et de ses propriétés inhérentes. Parmi les gaz et fluides supercritiques considérés, le CO_2-SC est un agent moussant d'intérêt car il permet de produire des mousses nanocellulaires (diamètre de pore inférieur à 1 µm) ou microcellulaires (diamètre de pore compris entre 1 et 10 µm) ayant de meilleures propriétés isolantes (thermique et sonore) ou mécaniques, que les mousses macrocellulaires (diamètre de pore supérieur à 10 µm) [97].

I.4.1. Le mécanisme de moussage des polymères en milieu CO_2-SC

Le moussage des polymères est constitué d'une succession d'étapes (**Figure I-14**) qui permet d'aboutir à la morphologie finale d'une mousse. Dans un premier temps, le CO_2 s'absorbe dans la matrice polymère (cf. §I.3). Dans un deuxième temps, une dépressurisation rapide déclenche une chute brutale de la pression qui provoque la nucléation, c'est à dire la formation de bulles. Ces bulles grandissent par la suite grâce à la phase de croissance. La croissance de ces bulles génère une expansion volumique du polymère. Ces étapes sont suivies par une phase de stabilisation qui est nécessaire pour éviter une coalescence des bulles pouvant provoquer un effondrement de celles-ci et une perte d'expansion (**Figure I-14**).

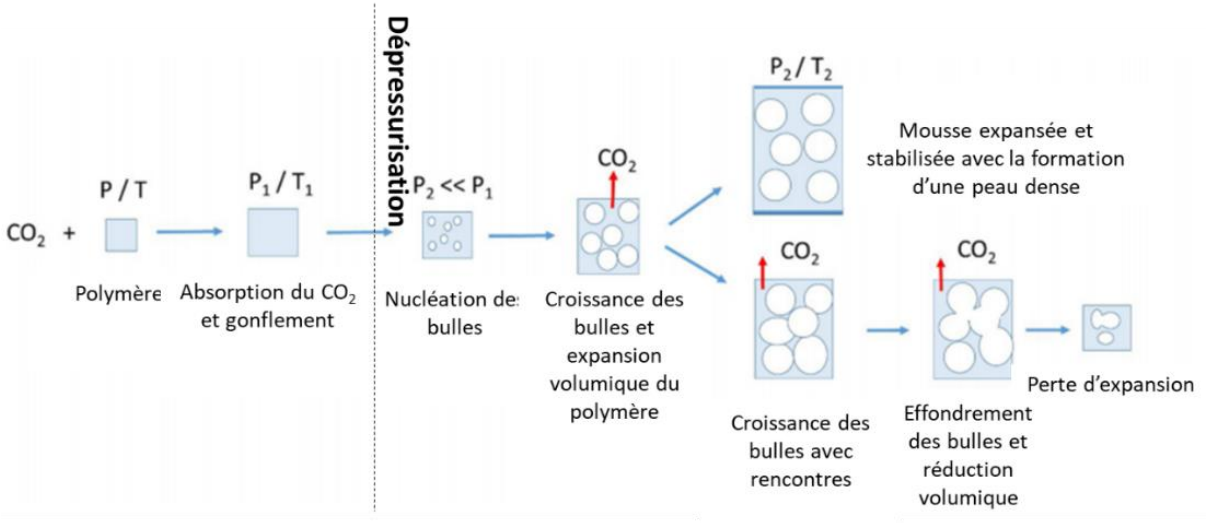


Figure I-14 : *La succession d'étapes du moussage de polymères en milieu CO_2-SC* **[97]**.

I.4.1.1 Nucléation

La nucléation est définie comme la première formation aléatoire d'une phase thermodynamique distincte (nucleus ou phase parente) ayant la capacité de se développer de manière irréversible en un noyau de plus grande taille. La force motrice d'une telle transformation est la différence d'énergie libre entre les deux systèmes, la phase résultante (phase fille ou bulle) ayant une enthalpie libre plus faible que celle de la phase parente [98]. La théorie classique de nucléation (CNT) est, à ce jour, la théorie la plus fréquemment utilisée pour décrire les mécanismes de nucléation. La CNT distingue deux types de nucléation : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

I.4.1.1.1 La nucléation homogène

La nucléation homogène se produit dans une phase pure, c'est-à-dire sans corps étranger, impureté ou additif. La vitesse de nucléation homogène des bulles (N_0) est définie dans la CNT [99] **(Eq. I.15**).

$$N_0 = \emptyset_1 f_0 exp\left(\frac{-\Delta G^*_{homo}}{kT}\right) \qquad \textbf{(Eq. I.15)}$$

où $\emptyset_1$ désigne la fraction volumique de fluide dans le mélange (cm^3 de CO_2/ cm^3 de mélange), f_0 est un facteur pré-exponentiel ajustable expérimentalement, k la constante de Boltzmann et T la température (K).

ΔG^*_{homo} est l'énergie de Gibbs d'activation (J) pour la nucléation homogène. Elle est reliée à la baisse de pression (ΔP en Pa) et à la tension interfaciale bulle/polymère (γ_{bp} en $J.m^{-2}$) **(Eq. I.16**). Cette dernière peut être estimée à partir de l'EoS de Sanchez-Lacombe [100].

$$\Delta G^*_{homo} = \frac{16\pi {\gamma_{bp}}^3}{3\Delta P^2} \qquad \textbf{(Eq. I.16)}$$

Le nombre total de bulles formées par unité de volume (N_{total}) peut être déterminé en intégrant la vitesse de nucléation par le temps [101] **(Eq. I.17**).

$$N_{total} = \int_0^t N_0 dt = \int_{P_{op}}^{P_g \text{ ou } P^\circ} N_0 \frac{dP}{(dP/dt)} \qquad \textbf{(Eq. I.17)}$$

où P_{op} désigne la pression opératoire (Pa). P_g est la pression (Pa) à laquelle le polymère se vitrifie à une température donnée dans le cas où la température opératoire est inférieure à la température de transition vitreuse du polymère. Si le polymère ne se vitrifie pas sur la gamme étudiée, alors la pression considérée est la pression atmosphérique (P°). dP/dt est la vitesse de dépressurisation ($Pa.s^{-1}$).

I.4.1.1.2 La nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène se produit en présence de corps étrangers. En effet, ces corps vont avoir pour effet d'abaisser la barrière énergétique liée à la formation d'un nucleus. L'enthalpie libre d'activation pour la nucléation hétérogène (ΔG^*_{het}) dépend du type de particules et de la topographie de surface du site de nucléation hétérogène. Elle peut être reliée à ΔG^*_{homo} grâce à une fonction de facteur de forme ($f(\theta)$) **(Eq. I.18** et **(Eq. I.19**).

$$\Delta G^*_{het} = \Delta G^*_{homo}\, f(\theta) \qquad \textbf{(Eq. I.18)}$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4}\left(2 + 3cos(\theta) - cos^3(\theta)\right) \qquad \textbf{(Eq. I.19)}$$

où θ désigne l'angle de contact entre la bulle et la surface du site de nucléation hétérogène.

I.4.1.2 Croissance

La phase de croissance est engendrée par le gradient de concentration en CO_2 environnant le nucleus. Ce gradient de concentration provoque la diffusion du CO_2 de la phase polymère/CO_2 environnante (C_0) vers l'intérieur de la bulle (C_b) (**Figure I-15**).

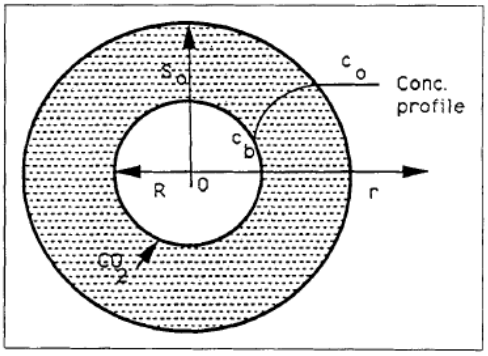


Figure I-15 : *Processus de croissance d'une bulle isolée* **[102]**.

La croissance de la bulle peut être modélisée à partir de la résolution simultanée des équations de conservation de la masse appliquée par *Fick* aux phénomènes de diffusion [102] **(Eq. I.20**) et les transferts de moment qui se produisent entre les bulles nucléées et la phase polymère/CO_2 environnante [103] **(Eq. I.21**).

$$\frac{\partial \emptyset_1}{\partial t} + v_r \frac{\partial \emptyset_1}{\partial r} = \frac{D}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \emptyset_1}{\partial r}\right) \; pour\; R \leq r \leq S_0 \qquad \textbf{(Eq. I.20)}$$

où t désigne le temps (s), $\emptyset_1$ la fraction volumique de CO_2 (cm^3 de CO_2/ cm^3 de mélange) et D le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$). v_r est la vélocité radiale ($m.s^{-1}$) reliée à la viscosité du polymère (η en Pa.s) dans les conditions opératoires et à la tension interfaciale bulle/polymère (γ_{bp}).

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{r}{4\eta}\left(P_{op} - P_{atm} - \frac{2\gamma_{bp}}{r}\right) \quad \textbf{(Eq. I.21)}$$

où P_{op} désigne la pression opératoire (Pa) et P_{atm} la pression atmosphérique (1,01 x 10^5 Pa).

I.4.1.3 Coalescence

La coalescence peut être définie comme la rencontre de bulles entrainant la rupture de la paroi qui les sépare. Ce phénomène intervient lorsque la croissance importante des bulles a permis la rencontre de ces dernières. La rupture de la paroi, générant la coalescence des bulles, est principalement gouvernée par les propriétés viscoélastiques des polymères [104–106]. En effet, plus le polymère a des propriétés viscoélastiques élevées, plus la force mise en jeu permettant d'induire une coalescence doit être élevée.

I.4.2. Les observations optiques *in situ*

Afin d'étudier le mécanisme de moussage en milieu CO_2-SC, l'utilisation d'un autoclave haute-pression équipé d'un hublot d'observation permet l'observation des différentes étapes du moussage à l'aide d'une caméra (**Figure I-16**). La mise en œuvre d'un tel dispositif d'étude est originale, et la plupart des études portant sur le moussage est réalisée à partir d'images MEB post-traitement [97]. Toutefois, celles-ci ne permettent d'obtenir qu'une information partielle, qui est la structure finale de la mousse.

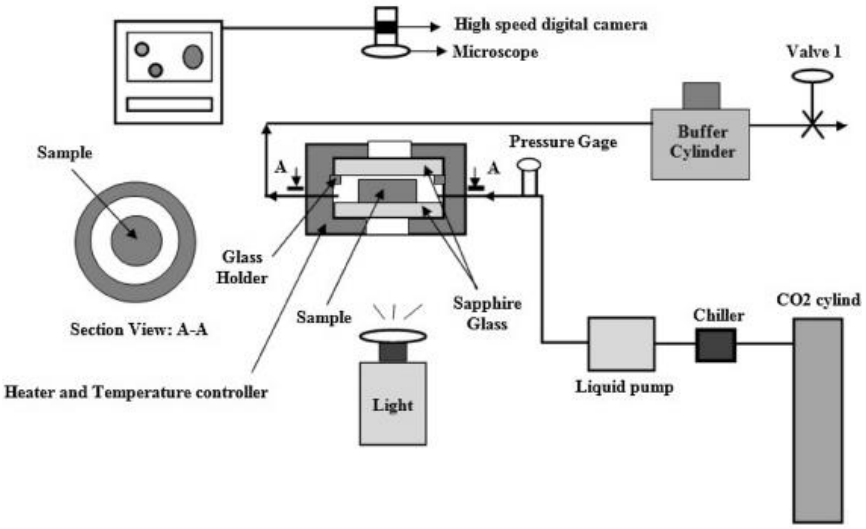


Figure I-16 : *Montage expérimental dédié à l'observation optique in situ du moussage* **[107]**.

La cinétique de moussage étant relativement rapide (étapes de nucléation/croissance de l'ordre de la seconde), pour les vitesses de dépressurisation supérieures à 10 bar.s^{-1}, les caméras utilisées pour ce type d'observation sont généralement des caméras à imagerie rapide (supérieure à 100 images.s^{-1}) [107,108]. Toutefois, dans un objectif de compréhension des

phénomènes plus fine, la vitesse de dépressurisation peut être abaissée et une caméra avec une fréquence d'acquisition plus faible (10-30 images.s^{-1}) peut être utilisée [106,109]. Cela permet d'obtenir une meilleure qualité d'image grâce à une luminosité et un contraste améliorés. Par ailleurs, ces caméras doivent être couplées à un éclairage lumineux et un objectif grossissant (×40 à ×200). Enfin, pour s'affranchir des perturbations induites par les changements de propriété du fluide lors de la dépressurisation, l'échantillon doit être mis en contact avec la fenêtre d'observation.

L'ensemble des images acquises au cours de l'expérience est traité dans l'objectif de quantifier des grandeurs caractéristiques du moussage telles que la densité de bulles ou encore la taille de bulles. L'évolution de ces caractéristiques au cours du temps de dépressurisation permet de décrire le mécanisme de moussage et de connaître l'influence des conditions opératoires sur celui-ci.

I.4.3. Influence du milieu CO_2-SC sur les propriétés physiques des polymères

I.4.3.1 Effet plastifiant du CO_2

Le CO_2 a un effet plastifiant sur les polymères. En effet, la température de transition vitreuse a tendance à diminuer en présence de CO_2. Par exemple, la T_g du mélange PS/CO_2 baisse de 107 °C à environ 27 °C pour une pression supérieure à 60 bar [110]. Ce même abaissement de la température de changement d'état physique est également observé sur la température de fusion pour certains polymères semi-cristallins mais est généralement moins marqué [111]. Cet effet peut notamment être caractérisé grâce à une calorimétrie différentielle haute-pression (HP-DSC) [111]. Pour un polymère EVA avec une teneur massique d'acétate de vinyle de 25 %, la température de fusion du mélange est abaissée de 80 °C à environ 70 °C pour des pressions supérieures à 50 bar [112].

I.4.3.2 Modification des propriétés viscoélastiques

Curia et al. ont démontré grâce à des mesures de cisaillement effectuées sur un poly(caprolactone) sous pression de CO_2 que lorsque la pression opératoire augmente, la viscosité du polymère diminue [113]. Des mesures de rigidité sur des polymères solides en milieu CO_2-SC ont également été menés sur des polymères aux propriétés proches de l'EVA [114,115]. Ces études mettent en évidence la chute de la rigidité à partir du début de la fusion des polymères. Ainsi, l'effet plastifiant du CO_2 sur les polymères peut induire une baisse de la rigidité ou de la viscosité importante pour une température plus faible en milieu CO_2-SC qu'à pression atmosphérique. Enfin, l'augmentation de la température permet naturellement de

diminuer la viscosité ou la rigidité des polymères, même sans le franchissement d'une température caractéristique (T_g ou T_f) [113–115].

I.4.4. Influence des caractéristiques du polymère sur le moussage en milieu CO_2-SC

I.4.4.1 Influence des propriétés viscoélastiques

La nucléation et la croissance des bulles de CO_2 pendant le processus de moussage sont fortement dépendantes des propriétés viscoélastiques du polymère. En effet, la viscosité du polymère est un paramètre caractérisant à la fois la tension interfaciale et la vélocité radiale qui permettent de définir la nucléation et la croissance des bulles. À partir d'échantillons de polystyrène, composés de longueurs de chaines ou d'encombrements stériques variables, induisant des propriétés rhéologiques différentes, il a été démontré qu'une viscosité plus élevée ralentissait la croissance des bulles en milieu CO_2-SC [116]. Ainsi, des polymères plus visqueux comme pour les polymères ramifiés ou de masses molaires plus élevées, produisent une mousse avec des diamètres moyens de pores plus faibles.

Taki et al. ont mis au point un modèle de nucléation/croissance des bulles prenant en compte à la fois l'influence de la diffusivité et des propriétés rhéologiques du polymère grâce une expérimentation d'observation *in situ* (cf. §I.4.2) [106,117,118]. Ces travaux ont démontré l'importance des propriétés rhéologiques du polymère sur la nucléation/croissance des bulles. En effet, une viscosité trop élevée peut empêcher l'apparition de bulles.

Enfin, les propriétés viscoélastiques des polymères influencent également fortement la stabilisation des mousses formées. En effet, une viscosité ou une rigidité trop faible vont favoriser la coalescence des bulles et l'effondrement de la mousse entrainée par la rupture des parois [97,104].

I.4.4.2 Influence de l'état physique

La température de transition vitreuse (T_g) est un paramètre déterminant pour le moussage de polymères solides. En-dessous de cette température, le moussage du polymère est relativement difficile car limité par une solubilité du CO_2 trop faible et une rigidité du polymère trop élevée [97]. Le même constat, avec un effet plus modéré, peut être effectué sur l'influence de la température de fusion des polymères semi-cristallins [114,119] tel que l'EVA. Les travaux de *Sarver et al.* établissent une corrélation entre la diminution de rigidité du matériau, à partir du début de la fusion, et l'expansion plus importante du polymère ainsi que la diminution de la densité de bulles lors du moussage de polymères solides [114,115]. Par ailleurs, les zones organisées, présentes dans les polymères semi-cristallins, peuvent être considérées comme des

hétérogénéités favorisant la formation de nuclei [118,119]. Les zones cristallines d'un polymère agissent également comme des points d'ancrage en son sein. Elles stabilisent la mousse formée et limitent la perte d'expansion volumique. Lorsque la température est supérieure à la température de fusion, la mousse tend à avoir des pores ouverts et de tailles supérieures [97].

En conclusion, ces études démontrent l'importance de l'état physique du polymère et de la connaissance de ses températures caractéristiques (température de fusion T_f et température de transition vitreuse T_g) sous pression de CO_2 pour l'étude du moussage et de la définition des paramètres procédé dédiés.

I.4.4.3 Influence de la réticulation

La réticulation d'un polymère tend à augmenter sa viscosité et limiter la perte d'expansion volumique après moussage de celui-ci en rigidifiant les parois des bulles formées. Par conséquent, les polymères réticulés moussés possèdent une répartition plus homogène des porosités, une taille de bulles plus faible, une densité de bulles plus élevée et une expansion volumique stabilisée plus élevée que les polymères non réticulés [120].

I.4.5. Influence des conditions opératoires sur le moussage des polymères dans l'état caoutchouteux

L'influence de l'état physique des polymères, impactant fortement les propriétés viscoélastiques, sur le moussage en milieu CO_2-SC a été précédemment évoquée (cf. §I.4.3). Désormais, il est intéressant de décrire l'influence des paramètres opératoires pour un état physique constant du polymère. Pour cela, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et le poly(styrène) (PS), dans un état solide caoutchouteux ($T > T_g$) dans les conditions opératoires étudiées (**Tableau I-2**), sont bien adaptés car ils sont amorphes et que leur moussage en milieu CO_2-SC a bien été décrit dans la littérature. La description de l'influence des conditions opératoires sur le moussage de ces polymères dans ce paragraphe se base sur les conclusions de différentes études synthétisées dans le **Tableau I-2**.

Tableau I-2 : *Récapitulatif des différents travaux menés sur l'étude de l'influence des conditions opératoires sur le moussage pour le PMMA, et le PS.*

Polymère	Étude	Pression (bar)	Température (°C)	Vitesse de dépressurisation (bar.s^{-1})
PMMA	[102]	200-350	40-70	6
	[100]	68,9-345	35-120	3 - 69
	[121]	300	23-70	15
PS	[122]	80-230	55-125	-
	[123]	180-330	80-120	1-7,5
	[110]	230-359	67-122	-
	[107]	24-26	125-165	18-31

La morphologie de la mousse formée dans le cas de l'application de la délamination des modules PV est susceptible d'être déterminante car elle modifie la structure de l'interface entre l'encapsulant (EVA) et les matériaux en adhérence. Ainsi, il sera possible de favoriser la perte d'adhérence. Par conséquent, la connaissance de la morphologie de la mousse, à savoir la densité de bulles et le diamètre de pores à l'interface, est primordiale. L'influence des conditions opératoires sur cette morphologie peut être synthétisée de la manière suivante à partir des tendances constatées dans la littérature :

- L'augmentation de la température favorise la formation d'une mousse avec une taille de pores plus élevée,
- L'augmentation de la pression favorise la formation d'une mousse avec un nombre de pores plus élevé et une taille de pores plus faible,
- L'augmentation de la vitesse de dépressurisation favorise la formation d'une mousse avec un nombre de pores plus élevé et une taille de pores plus faible.

De plus, ces conditions opératoires vont également influencer l'expansion volumique du polymère moussé. Cette expansion peut être une conséquence du moussage importante à considérer dans le cas de ce travail de thèse car elle est susceptible d'être une source de contraintes mécaniques entre l'EVA et les autres matériaux de la structure, et donc de favoriser la perte d'adhérence aux interfaces. Pour maximiser l'expansion volumique, il est nécessaire de favoriser la nucléation et la croissance des bulles formées. Ces effets semblent antagonistes en ce qui concerne la pression et la vitesse de dépressurisation. Sur la base de la littérature, il est donc difficile de conclure quant à l'influence de ces paramètres sur l'expansion des polymères

en milieu CO_2-SC. A contrario, selon *Reverchon et al.*, l'augmentation de la température permet la maximisation de l'expansion volumique [122].

I.4.6. Influence d'une structure multicouche sur le moussage

Dans le cadre de ce travail de thèse, le polymère moussé (EVA) est contraint en surface au sein d'un module PV qui est une structure multicouche. Cette configuration peut être assimilée à l'utilisation d'une structure métallique [100] ou de films barrières [124] pour empêcher ou limiter la désorption du CO_2 par les surfaces d'un échantillon de polymère lors du processus de moussage. Cette configuration favorise la nucléation, même à proximité des surfaces supérieures et inférieures, car le CO_2 ne peut pas diffuser vers l'extérieur de la matrice polymère. Par conséquent, la densité de bulles augmente et leur diamètre diminue. De plus, cette structure a tendance à orienter la croissance des bulles de façon perpendiculaire aux interfaces en contact avec le polymère moussé [124].

I.5. La séparation de matériaux en adhérence

Dans le cadre de la compréhension des mécanismes de séparation mis en jeu dans le procédé de délamination CO_2-SC, la connaissance des différentes adhésions existantes dans un module PV est nécessaire. Dans un premier temps les principes fondamentaux de l'adhésion sont présentés (cf. §I.5.1). Les processus de séparation de matériaux en contact sont présentés dans un deuxième temps (cf. §I.5.2). Enfin, l'adhésion des différentes interfaces du module PV avec l'EVA est détaillée (cf. §I.5.3). Cette partie permettra d'expliciter la relation entre le moussage de l'EVA et la délamination du module PV en milieu CO_2-SC.

I.5.1. Les principes fondamentaux de l'adhésion

La compréhension des mécanismes de séparation des matériaux passe par l'étude de l'ensemble des interactions aux interfaces ; chimiques, électrostatiques, mécaniques ou bien l'interdiffusion de macromolécules de polymères [125], ainsi que leurs éventuelles synergies. Pour cela, l'étude pratique de l'adhésion se concentre sur la mesure de la force ou du travail surfacique (W_A en $J.m^{-2}$) nécessaire pour séparer deux matériaux en contact. Le travail d'adhérence peut être estimé à partir de l'énergie de surface des deux matériaux (γ_1 et γ_2 en $J.m^{-2}$) et de l'énergie interfaciale (γ_{12} en $J.m^{-2}$) **(Eq. I.22)**.

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \qquad \textbf{(Eq. I.22)}$$

I.5.1.1 La théorie de l'adsorption ou de l'adhésion chimique

La théorie de l'adsorption considère qu'il y a adhérence entre deux matériaux à partir du moment où il y a contact à l'échelle moléculaire. Il y a toujours a minima la présence de forces dispersives de London avec éventuellement d'autres interactions mises en œuvre.

Afin de décrire la contribution des différentes natures d'interactions intermoléculaires, l'énergie de surface (γ_1 en J.m^{-2}) d'un composé peut être exprimé comme la somme de ces différentes énergies d'interaction [126] **(Eq. I.23)**.

$$\gamma_1 = \gamma^d + \gamma^P + \gamma^i + \gamma^C + \cdots \qquad \textbf{(Eq. I.23)}$$

où γ^d décrit la contribution des forces dispersives, γ^P la contribution des interactions polaires (dipôle-dipôle), γ^i la contribution des forces ioniques et γ^C la contribution des liaisons covalentes. À partir de cette définition proposée par *Fowkes* [126], l'énergie interfaciale de deux composés (γ_{12} en J.m^{-2}) peut également être exprimée en fonction de la nature et la force des différentes contributions propres aux deux matériaux **(Eq. I.24)**.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^P \gamma_2^P} - 2\sqrt{\gamma_1^i \gamma_2^i} - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \qquad \textbf{(Eq. I.24)}$$

Ces deux relations **(Eq. I.23)** et **(Eq. I.24)** permettent d'estimer le travail d'adhérence **(Eq. I.22)** de nature chimique entre deux matériaux. Le travail calculé par cette méthode sera généralement sous-estimé d'au moins un ordre de grandeur par rapport au travail d'adhérence mesuré car il ne considère que les interactions intermoléculaires de natures chimiques.

Par exemple, *Leadley et Watts* ont étudié l'interface entre le PMMA et différentes surfaces métalliques oxydées (silicium, aluminium et nickel). Ils ont mis en évidence la présence de liaisons hydrogène, d'interactions ioniques ou d'interactions dipôle-dipôle en fonction de la nature basique ou acide de la surface métallique oxydée (**Figure I-17**) [127]. Cette étude met notamment en évidence l'existence d'interactions ioniques entre les groupements carbonyles du PMMA, également présents dans l'EVA, et la surface de l'aluminium.

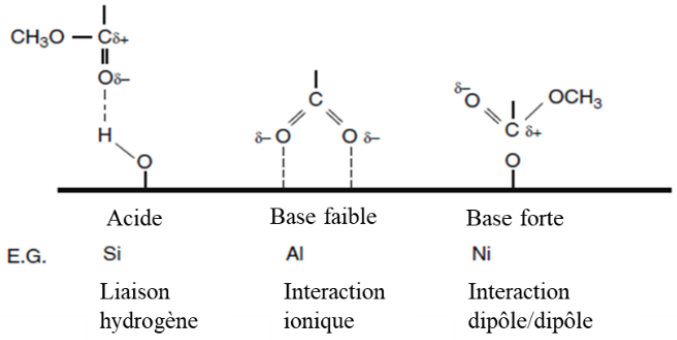


Figure I-17 : *Interactions entre le PMMA et des surfaces métalliques en silicium (Si) ; aluminium (Al) ou nickel (Ni)* **[127]**.

I.5.1.2 La théorie de l'adhésion mécanique

Les rugosités des pores ou des texturations en surface d'un matériau agissent tels des ancrages mécaniques et renforcent l'adhérence entre l'adhésif et le substrat. En effet, l'adhésif pénètre ces aspérités grâce à sa faible viscosité lors du procédé d'assemblage et crée un verrouillage mécanique lorsqu'il durcit. Une condition nécessaire à la bonne pénétration de l'adhésif dans ces aspérités est la bonne mouillabilité de la surface du substrat. L'augmentation de la surface de contact entre l'adhésif et le substrat permet également d'accroitre le nombre d'interactions chimiques formées entre les molécules des deux composés. Par conséquent, si la mouillabilité est adaptée à la taille de la microstructure, plus la rugosité de surface est importante, plus la force d'adhérence est élevée.

I.5.1.3 La théorie de la diffusion

La théorie de la diffusion est spécifique à l'étude de l'adhérence entre deux polymères. Elle décrit les phénomènes d'interpénétration à l'interface entre les macromolécules de substrat et d'adhésif [128]. Cela crée une zone d'interdiffusion à l'interface où les chaines sont susceptibles de s'enchevêtrer. L'enchevêtrement et l'épaisseur de la zone d'interdiffusion dépendent de plusieurs variables tels que la pression exercée lors du collage, du temps de mise en contact, de la température, des interactions chimiques mises en jeu entre les polymères ou encore de la masse molaire des macromolécules des polymères [129].

I.5.2. Les processus de séparation de matériaux en adhérence

I.5.2.1 L'énergie de séparation selon le type de rupture

L'énergie de rupture (G_A en J.m^{-2}) est définie comme la somme d'un terme énergétique lié aux interactions chimiques (G_0) et d'un autre lié à l'ensemble des autres énergies (ψ) (mécanique, interdiffusion,…).

$$G_A = G_0 + \psi \qquad \textbf{(Eq. I.25)}$$

Dans le cadre applicatif, la grandeur ψ représente souvent la différence entre la mesure expérimentale et l'estimation de l'énergie de rupture à partir des interactions chimiques (G_0). Celle-ci peut être estimée à partir des tensions de surface des constituants **(Eq. I.23**) et de leur énergie interfaciale **(Eq. I.24**). Pour cela, il est nécessaire de distinguer la rupture interfaciale située au niveau de la zone d'adhérence (**Figure I-18.a**) et la rupture cohésive, située dans la masse d'un des deux matériaux (**Figure I-18.b**).

Figure I-18 : *Représentation schématique des types de rupture entre un adhésif et un substrat* ***(a)*** *Rupture interfaciale* ***(b)*** *Rupture cohésive dans le l'adhésif – la rupture cohésive peut également se produire dans le substrat.*

La rupture interfaciale ou adhésive désigne la séparation entre l'adhésif et le substrat à l'interface de ces deux matériaux. L'énergie de séparation liée à la rupture des interactions chimiques (G_0 en J.m^{-2}) peut-être estimée en supposant qu'elle est égale au travail d'adhérence (W_A en J.m^{-2}) (**Eq.** I.**26**).

$$G_0 = W_A \ ((\textbf{Eq. I. 22}) \qquad \textbf{(Eq. I.26)}$$

La rupture cohésive désigne la séparation entre l'adhésif et le substrat liée à une rupture interne de l'un des deux matériaux. Dans ce cas, l'énergie de séparation peut être estimée grâce à la tension de surface (γ_1 ou γ_2 en J.m^{-2}) du matériau ayant rompu (**Eq. I.27**).

$$G_0 = W_C = 2\gamma_1 \qquad \textbf{(Eq. I.27)}$$

I.5.2.2 La délamination

La délamination, peut être définie comme la séparation d'une structure en ses différentes couches constituantes. La littérature présente différents processus physiques menant à la perte d'adhérence entre un substrat et un adhésif. Ces derniers se différencient de la délamination en milieu CO_2-SC par la différence d'échelle de temps; de l'ordre de la minute pour le procédé CO_2 et de l'ordre de l'année pour les processus décrits ci-dessous. En effet, ces travaux de la littérature portent généralement sur les modes d'actions menant à la perte d'adhérence entre deux matériaux à long terme (quelques années) telle que l'action de l'humidité, principal facteur de délamination au cours du temps, couplée à une contrainte mécanique ou à la dilatation

thermique [130]. Toutefois, la description de ces processus physiques apporte des premiers éléments de compréhension de la délamination en milieu CO_2-SC.

Tan et al. se sont intéressés à la délamination induite par l'humidité dans le PMMA en adhérence avec une plaque de verre [131]. Selon eux, la perte d'adhérence serait causée par une différence de gonflement de l'adhésif polymère entre le sens longitudinal (contraint par le substrat) et le sens transversal (non contraint) (**Figure I-19**). Ceci induirait une déformation des bulles d'eau présentes aux interfaces et engendrerait dans certains cas une séparation localisée entre l'adhésif et le substrat.

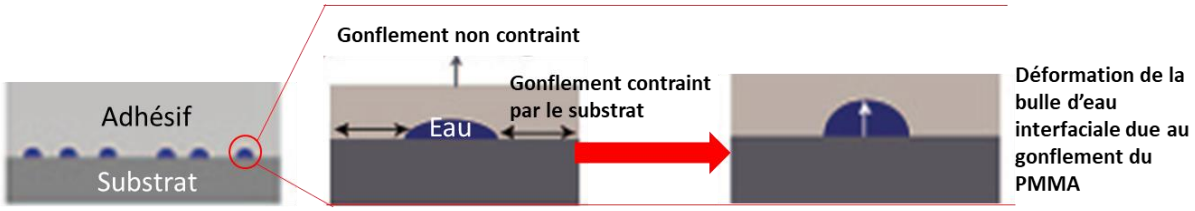


Figure I-19: *Schéma descriptif du mécanisme de délamination du PMMA en adhérence avec un substrat en verre en présence d'humidité* **[131]**.

Le gonflement et la modification des propriétés adhésives du polymère dépendent de la concentration interne en eau. Lorsque cette modification interfaciale est couplée à des contraintes mécaniques générées par un chargement mécanique ou une dilatation thermique importante, les séparations locales peuvent se généraliser et induire une délamination de l'ensemble de la structure.

De façon générale, la délamination se produit lorsqu'une modification physique ou morphologique de l'interface causant une perte d'adhérence est associée à une contrainte mécanique. Dans le cas de la délamination par moussage en milieu CO_2-SC, la modification morphologique de l'interface serait causée par la formation de bulles ; tandis que la contrainte mécanique serait engendrée par l'expansion du polymère.

I.5.3. L'adhésion dans un module photovoltaïque

I.5.3.1 L'adhésion aux différentes interfaces d'un module photovoltaïque

L'adhésion mise en œuvre aux différentes interfaces avec l'EVA au sein d'un module PV est synthétisée sur la **Figure I-20**. Comme cela a été décrit dans le paragraphe §I.1.1.2, le module PV est assemblé par « lamination » à chaud (> 120 °C) sous vide. Cela permet notamment l'activation des agents de réticulation de type peroxyde et la réaction des silanes avec le verre. Ces deux agents, contenus dans le film d'EVA, permettent la fixation des silanes sur le verre et le greffage de l'EVA grâce à la formation d'une liaison covalente par processus radicalaire [132]. En outre, lors de l'assemblage, l'EVA s'adsorbe dans la microstructure

pyramidale de la face avant de la cellule. Différentes interactions chimiques sont alors mises en œuvre entre l'EVA et le collecteur de courant (en argent), ainsi que l'EVA et la couche anti-reflet (SiN_x). De la même façon, la face arrière de la cellule en aluminium interagit avec l'EVA, a priori grâce à des interactions ioniques si le comportement de l'EVA est similaire à celui du PMMA (composés constitués de groupes carbonyles) [133]. Enfin, le procédé d'assemblage doit permettre la diffusion des chaines de polymère de la couche d'interface du backsheet (PVF, PVDF, EVA non réticulé,…) et réciproquement d'EVA afin de former une zone d'interdiffusion [134].

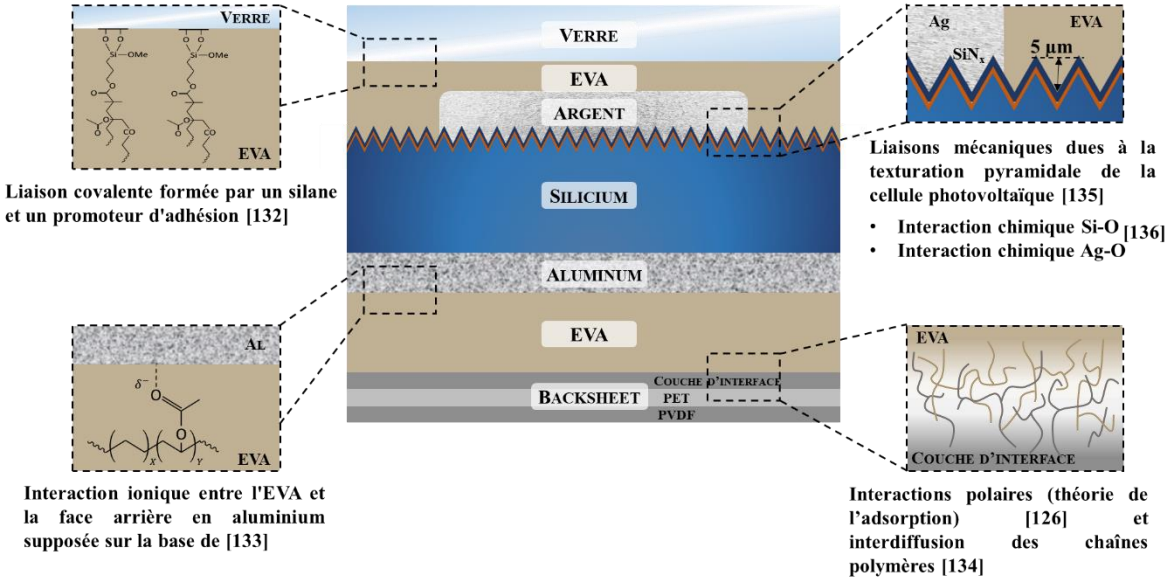


Figure I-20 : *Schéma de synthèse de l'adhésion aux différentes interfaces du module photovoltaïque* – **[132]** *;* **[133]** *;***[135]** *;***[136]** *;* **[126]** *;* **[134]**.

I.5.3.2 Le vieillissement de l'EVA

La perte d'adhérence au cours du vieillissement des modules PV est principalement due au vieillissement de l'encapsulant selon différents mécanismes. Le premier correspond à la scission des chaînes de polymère par mécanisme radicalaire qui est provoquée par des mécanismes synergiques entre l'humidité, l'action des rayonnements UV et de la chaleur. Cette scission induit une diminution de la masse molaire de l'EVA, de 26 000 $g.mol^{-1}$ en début de vie, à 10 000 $g.mol^{-1}$ en fin de vie du module PV [137]. Un autre mécanisme prépondérant de vieillissement est la désacétylation de l'EVA induisant la production d'acide acétique (CH_3COOH). L'acide acétique joue par la suite le rôle de catalyseur de l'hydrolyse des liaisons silanes, entrainant leur rupture, et d'agent corrosif vis-à-vis de l'argent.

Dans la littérature, *Tracy et al.* [136,137] se sont intéressés à l'évolution de l'énergie de rupture et de la typologie de rupture aux différentes interfaces au cours du vieillissement des

modules PV. L'énergie de rupture, après vieillissement, est divisée par un facteur 7 pour l'interface verre/EVA, un facteur 4 pour l'interface EVA/face avant de la cellule et un facteur 20 pour l'interface EVA/backsheet (**Tableau I-3**). Cette diminution de l'énergie de rupture après vieillissement est un facteur favorable à la délamination CO_2-SC des modules PV en fin de vie.

Tableau I-3 : *Ordres de grandeurs des énergies de rupture et description des ruptures aux différentes interfaces d'un module photovoltaïque –[138] et [137] : Anciens modules issus de champs solaires ; [136] – Vieillissement à la chaleur humide de 1000 h (85 °C et 85 % d'humidité relative).*

Interfaces	**Neuf**		**Vieillit**	
	Description de la rupture	**Energie de rupture ($J.m^{-2}$)**	**Description de la rupture**	**Energie de rupture ($J.m^{-2}$)**
Verre/EVA	Interfaciale	1 780 [138]	Interfaciale	< 250 [138]
EVA/ Face avant de la cellule	Cohésive proche EVA	> 2000 [137]	-	< 500 [137]
EVA / Zones de métallisation Ag	Interfaciale avec quelques zones de rupture cohésive	950 [136]	Interfaciale	50-60 [136]
EVA / couches anti-reflet	Cohésive proche EVA (épaisseur <20 nm)	> 2 900 [136]	Cohésive proche EVA (épaisseur <20 nm)	> 2 900 [136]
Face arrière de la cellule / EVA	Pas de donnée			
EVA / «backsheet» en Tedlar® (PVF/PET/PVF)	Cohésive entre la couche supérieure de PVF et l'EVA	1 000 [138]	Interfaciale interne au Tedlar – interface supérieure PVF/PET	< 50 [138]

I.6. Bilan de la synthèse bibliographique

Bien que la filière photovoltaïque soit en plein essor, la question du recyclage des panneaux en fin de vie n'est encore que peu considérée, avec une masse de panneaux à traiter estimée entre 45 000 et 200 000 tonnes pour le territoire français d'ici 2030. À l'heure actuelle, il n'existe pas de procédés industriels permettant un recyclage efficace des différents constituants valorisables des modules photovoltaïques ; le verre, l'argent, le silicium ou encore le cuivre. Les procédés étudiés consistent en un couplage de procédés mécanique, chimique ou thermique. Ces derniers ont soit une faible sélectivité dans le cas des procédés mécaniques, soit un impact environnemental élevé dans le cas des procédés thermiques et chimiques. En effet, les procédés thermiques nécessitent une consommation énergétique importante et génèrent des effluents gazeux fluorés toxiques, tandis que les procédés de solvolyse chimique nécessitent une consommation importante de solvants organiques toxiques tel que le toluène.

Ces limites ont conduit à évaluer la potentialité de l'utilisation du CO_2-SC pour un procédé de délamination des modules PV à faible impact environnemental. En effet, le CO_2 possède des propriétés attractives telle qu'un pouvoir solvant et une diffusivité élevés. Il est, par ailleurs, non toxique, abondant et peut être facilement réutilisable au sein même du procédé. À l'exception d'études où le CO_2 est utilisé comme vecteur d'un solvant organique ou d'un réactif chimique, la délamination en milieu CO_2-SC d'une structure multicouche n'est pas expliquée dans la littérature. Les différentes étapes à l'œuvre pour ce procédé sont l'absorption du CO_2 dans le polymère ; le moussage du polymère ; puis la perte d'adhérence des matériaux. Ce chapitre a par conséquent présenté la phénoménologie de ces différentes étapes en s'appuyant sur l'état de l'art existant.

Tout d'abord, l'absorption du CO_2-SC dans un polymère a été détaillée selon deux approches complémentaires : une approche thermodynamique visant à évaluer la solubilité du CO_2 dans le polymère EVA en fonction de la pression et de la température opératoires et une approche cinétique visant à estimer le coefficient de diffusion. Parmi les modèles thermodynamiques existants, l'EoS de Sanchez-Lacombe a été identifiée comme étant la plus pertinente, en terme de rapport entre le temps de calcul et la précision, pour le calcul de la solubilité. Parmi les différentes techniques expérimentales permettant à la fois de déterminer la solubilité et le coefficient de diffusion du CO_2 dans un polymère, la technique de suivi du gonflement semble idoine pour étudier la solubilité et la diffusion pour l'étude d'un élastomère, tel que l'EVA, présentant des variations volumiques importantes. L'ensemble des informations collectées devront permettre d'estimer le temps nécessaire pour une absorption suffisante du

CO_2 dans l'EVA en vue de l'étape de moussage qui s'ensuit pour provoquer la délamination d'un module PV.

En effet, après la phase d'absorption du CO_2, une dépressurisation rapide provoque le moussage de l'EVA. L'état de l'art a ainsi permis de mettre en avant l'influence des paramètres opératoires (pression, température et vitesse de dépressurisation) sur le mécanisme de moussage des polymères caoutchouteux. La compréhension et le contrôle du moussage doit permettre d'adapter la morphologie et l'expansion volumique de la mousse en vue de la délamination.

L'ensemble du travail de compréhension est réalisé au cours de cette thèse grâce à l'utilisation d'un autoclabe d'observation haute-pression (jusqu'à 300 bar) équipée d'une caméra pour le traitement d'images. Cet équipement nous a permis d'étudier le mécanisme de moussage et les déformations induites au sein d'un module PV. La mise en œuvre de cette méthode pour l'étude du moussage se démarque de la grande partie des travaux de la littérature qui sont généralement réalisés ex-situ. Dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de délamination CO_2-SC, les mesures d'expansion ou de tailles de bulles ex-situ conduiraient à des erreurs d'interprétation pour les températures situées au-delà de la fusion du polymère, car la mousse formée ne serait pas stable.

La dernière partie de cette synthèse bibliographique avait pour objectif de présenter les principes fondamentaux de l'adhésion afin de définir les différentes interactions aux interfaces avec l'EVA au sein d'un module PV. Cette partie a également permis de définir les conditions nécessaires à la délamination d'une structure multicouche. Ainsi, celle-ci semble se produire lorsqu'il existe un couplage entre une modification physique ou morphologique de l'interface, causant une perte d'adhérence, et une contrainte mécanique permettant de générer une séparation d'ensemble. Dans le cadre du procédé de délamination CO_2-SC, la modification morphologique correspondrait à la formation des bulles de CO_2 dans l'EVA, alors que la contrainte mécanique serait exercée par l'expansion du polymère générée par son moussage. Ce travail sera complété par l'étude de la perte d'adhérence effectuée à l'aide d'un dispositif de pelage à 180° afin d'établir une relation avec le moussage de l'EVA.

Enfin, l'identification des verrous techniques et des paramètres opératoires adaptés à la mise en application du procédé à une échelle pilote pour la délamination de modules photovoltaïques en vue du recyclage de ses différents constituants sera effectuée.

I.7. Références

[1] V. Popovich, Microstructure and mechanical aspects of mulltricrystalline silicon solar cells, Delft University of Technology, 2013.

[2] ITRPV, International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - Results of 2019 - 11th edition, 2020.

[3] I. IRENA, End-Of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels, International Renewable Energy Agency and the International Energy Agency Photovoltaic Power Systems. (2016).

[4] C.E.L. Latunussa, F. Ardente, G.A. Blengini, L. Mancini, Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels, Solar Energy Materials and Solar Cells. 156 (2016) 101–111. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.020.

[5] ITRPV, International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - Results of 2013, 2014.

[6] S. Ogier, Etude et optimisation de procédés d'encapsulation de cellules photovoltaïques, Université de Lorraine, 2017.

[7] L.M.S.L. Oliveira, R.C.P. Nunes, I.C. Melo, Y.L.L. Ribeiro, L.G. Reis, J.C.M. Dias, R.C.L. Guimarães, E.F. Lucas, Evaluation of the correlation between wax type and structure/behavior of the pour point depressant, Fuel Processing Technology. 149 (2016) 268–274. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.024.

[8] ITRPV, International Technology Roadmap for Photovoltaic - Results 2018, 2019.

[9] K.J. Geretschläger, G.M. Wallner, J. Fischer, Structure and basic properties of photovoltaic module backsheet films, Solar Energy Materials and Solar Cells. 144 (2016) 451–456. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.060.

[10] L. Yao, J. He, Recent progress in antireflection and self-cleaning technology - From surface engineering to functional surfaces, Progress in Materials Science. 61 (2014) 94–143. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.12.003.

[11] G. Granata, Recycling of photovoltaic panels by physical operations, Solar Energy Materials & Solar Cells. (2014).

[12] S. Kang, S. Yoo, J. Lee, B. Boo, H. Ryu, Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules, Renewable Energy. 47 (2012) 152–159. https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.04.030.

[13] E. Klugmann-Radziemska, Ewa Klugmann-Radziemska, P. O. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules, Renewable Energy. (2009).

[14] M. Sethurajan, E.D. Van Hullebusch, D. Fontana, A. Akcil, H. Deveci, B. Batinic, Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 49:3 (2019) 212–275. https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1540760.

[15] A. Behnamfard, M.M. Salarirad, F. Veglio, Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation, Waste Management. 33 (2013) 2354–2363. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017.

[16] W.B. de Souza, C.S. Abreu, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, Selective separation of Cu, Ni and Ag from printed circuit board waste using an environmentally safe technique, Journal of Environmental Management. 226 (2018) 76–82. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.049.

[17] H. Li, J. Eksteen, E. Oraby, Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review, Resources,

Conservation and Recycling. 139 (2018) 122–139. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.007.
[18] K. Liu, Z. Zhang, F.-S. Zhang, Direct extraction of palladium and silver from waste printed circuit boards powder by supercritical fluids oxidation-extraction process, Journal of Hazardous Materials. 318 (2016) 216-216–223. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.005.
[19] Y.J. Park, D.J. Fray, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, Journal of Hazardous Materials. 164 (2009) 1152–1158. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.043.
[20] F.-R. Xiu, Y. Qi, F.-S. Zhang, Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment, Waste Management. 41 (2015) 134–141. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.020.
[21] Y. Kim, J. Lee, Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent, Solar Energy Materials and Solar Cells. 98 (2012) 317–322. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.022.
[22] T. Doi, I. Tsuda, H. Unagida, A. Murata, K. Sakuta, K. Kurokawa, Experimental study on PV module recycling with organic solvent method, Solar Energy Materials and Solar Cells. 67 (2001) 397–403. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00308-1.
[23] P. Dias, L. Schmidt, M. Monteiro Lunardi, N.L. Chang, G. Spier, R. Corkish, H. Veit, Comprehensive recycling of silicon photovoltaic modules incorporating organic solvent delamination – technical, environmental and economic analyses, Resources, Conservation and Recycling. 165 (2021) 105241. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105241.
[24] S. Kang, S. Yoo, J. Lee, B. Boo, H. Ryu, Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules, Renewable Energy. 47 (2012) 152–159. https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.04.030.
[25] V. Fiandra, L. Sannino, C. Andreozzi, G. Graditi, End-of-life of silicon PV panels: A sustainable materials recovery process, Waste Management. 84 (2019) 91–101. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.035.
[26] A. Kuczyńska-Łazewska, E. Klugmann-Radziemska, Influence of fragment size on the time and temperature of ethylene vinyl acetate lamination decomposition in the photovoltaic module recycling process, Materials. 12 (2019). https://doi.org/10.3390/ma12182857.
[27] V. Savvilotidou, E. Gidarakos, Pre-concentration and recovery of silver and indium from crystalline silicon and copper indium selenide photovoltaic panels, Journal of Cleaner Production. 250 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119440.
[28] G. Granata, F. Pagnanelli, E. Moscardini, T. Havlik, L. Toro, Recycling of photovoltaic panels by physical operations, Solar Energy Materials and Solar Cells. 123 (2014) 239–248. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.01.012.
[29] F. Pagnanelli, E. Moscardini, T. Abo Atia, L. Toro, Photovoltaic panel recycling: from type-selective processes to flexible apparatus for simultaneous treatment of different types, Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 125 (2016) 221–227. https://doi.org/10.1080/03719553.2016.1200764.
[30] F. Pagnanelli, E. Moscardini, G. Granata, T. Abo Atia, P. Altimari, T. Havlik, L. Toro, Physical and chemical treatment of end of life panels: An integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies, Waste Management. 59 (2017) 422–431. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.011.
[31] F. Pagnanelli, E. Moscardini, P. Altimari, F.C.S.M. Padoan, T. Abo Atia, F. Beolchini, A. Amato, L. Toro, Solvent versus thermal treatment for glass recovery from end of life

photovoltaic panels: Environmental and economic assessment, Journal of Environmental Management. 248 (2019). https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109313.
[32] A. Rubino, G. Granata, E. Moscardini, L. Baldassari, P. Altimari, L. Toro, F. Pagnanelli, Development and Techno-Economic Analysis of an Advanced Recycling Process for Photovoltaic Panels Enabling Polymer Separation and Recovery of Ag and Si, Energies. 13 (2020). https://doi.org/10.3390/en13246690.
[33] F. Ardente, C.E.L. Latunussa, G.A. Blengini, Resource efficient recovery of critical and precious metals from waste silicon PV panel recycling, Waste Management. 91 (2019) 156–167. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.059.
[34] F. Coustier, P. Messaoudi, M. Serasset, N. Vellet, Procede de desassemblage d'un module photovoltaïque et installation associee, WO2019/043329 A1, 2019.
[35] K. Matsumoto, Y. Takimoto, T. Yauchi, Recycling apparatus of solar cell module capable of reliably and easily peeling and separating an accidentally broken glass substrate from other materials, TW202033286, 2020.
[36] K. Matsumoto, Y. Takimoto, T. Yauchi, Recycling apparatus for solar cell module, 2019.
[37] C. Sang-Ho, H.S. KIM, Y.-K. KIM, Apparatus for recycling Solar panel and method thereof, KR102091346 B1, 2019.
[38] J. dos Passos, M. Glasius, P. Biller, Screening of common synthetic polymers for depolymerization by subcritical hydrothermal liquefaction, Process Safety and Environmental Protection. 139 (2020) 371–379.
[39] Y. Park, J.N. Hool, C.W. Curtis, C.B. Roberts, Depolymerization of Styrene−Butadiene Copolymer in Near-Critical and Supercritical Water, Industrial & Engineering Chemistry. Research 40 (2001) 756–767. https://doi.org/10.1021/ie000502l.
[40] T. Helmer Pedersen, F. Conti, Improving the circular economy via hydrothermal processing of high-density waste plastics, Waste Management. 68 (2017) 24–31. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.002.
[41] M. Sugano, A. Komatsu, M. Yamamoto, M. Kumagai, T. Shimizu, K. Hirano, K. Mashimo, Liquefaction process for a hydrothermally treated waste mixture containing plastics, Journal of Material Cycles and Waste Management. 11 (2009) 27–31. https://doi.org/10.1007/s10163-008-0215-3.
[42] E. Yildirir, J.A. Onwudili, P.T. Williams, Chemical Recycling of Printed Circuit Board Waste by Depolymerization in Sub- and Supercritical Solvents, Waste and Biomass Valorization. 6 (2015) 959–965. https://doi.org/10.1007/s12649-015-9426-8.
[43] A. Schrijnemakers, S, Method for recycling photovoltaic solar cells module, WO2017009062A1, 2017.
[44] N. Eshraghi, L. Berardo, A. Schrijnemakers, V. Delaval, M. Shaibani, M. Majumder, R. Cloots, B. Vertruyen, F. Boschini, A. Mahmoud, Recovery of Nano-Structured Silicon from End-of-Life Photovoltaic Wafers with Value-Added Applications in Lithium-Ion Battery, ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 8 (2020) 5868–5879. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07434.
[45] C. Graham, Measurement of the electric quadrupole moments of CO_2, CO, N_2, Cl_2 and BF3, Molecular Physics. 93 (1998) 49–56. https://doi.org/10.1080/002689798169429.
[46] S. Salto, Research activities on supercritical fluid science and technology in Japan—A review, The Journal of Supercritical Fluids. 8 (1995) 177–204. https://doi.org/10.1016/0896-8446(95)90032-2.
[47] A.W. Francis, Ternary Systems of Liquid Carbon Dioxide, J. Phys. Chem. 58 (1954) 1099–1114. https://doi.org/10.1021/j150522a014.
[48] E. Kiran, J.A. Sarver, J.C. Hassler, Solubility and Diffusivity of CO_2 and N_2 in Polymers and Polymer Swelling, Glass Transition, Melting, and Crystallization at High Pressure. A Critical Review and Perspectives on Experimental Methods, Data, and Modeling, The

Journal of Supercritical Fluids. (2021) 105378. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105378.
[49] M. Perrut, Extraction par fluide supercritique, 1999.
[50] D. Bégin, C. Couture, M. Gérin, M. Debia, Solvants verts: Fondements, santé, sécurité, environnement et substitution, IRSST, 2020. https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-1089.pdf.
[51] S. Sanyal, Q. Ke, Y. Zhang, T. Ngo, J. Carrell, H. Zhang, L.L. Dai, Understanding and optimizing delamination/recycling of printed circuit boards using a supercritical carbon dioxide process, Journal of Cleaner Production. 41 (2013) 174–178. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.011.
[52] E. Hsu, C.J. Durning, A.C. West, A.-H.A. Park, Enhanced extraction of copper from electronic waste via induced morphological changes using supercritical CO_2, Resources, Conservation and Recycling. 168 (2021) 105296. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105296.
[53] C. Aymonier, C. Slostowski, Procédé et dispositif de démontage de systèmes multicouches comprenant au moins un composant organique, WO2017037260, 2017.
[54] É.S. Lovato, L.M. Donato, P.P. Lopes, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, Application of supercritical CO_2 for delaminating photovoltaic panels to recover valuable materials, Journal of CO_2 Utilization. 46 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101477.
[55] J.L. Sumey, J.A. Sarver, E. Kiran, Foaming of polystyrene and poly(methyl methacrylate) multilayered thin films with supercritical carbon dioxide, Journal of Supercritical Fluids. 145 (2019) 243–252. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.12.001.
[56] J. Wang, C. Zhao, L.H. Mark, X. Wang, R. Li, N. Moghimian, M. Hamidinejad, C.B. Park, Facilitating supercritical CO_2 assisted exfoliation of graphene nanoplatelets with the polymer matrix, Chemical Engineering Journal. 394 (2020). https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124930.
[57] D.L. Tomasko, H. Li, D. Liu, X. Han, M.J. Wingert, L.J. Lee, K.W. Koelling, A Review of CO_2 Applications in the Processing of Polymers, Industrial & Engineering Chemistry. Research 42 (2003) 6431–6456. https://doi.org/10.1021/ie030199z.
[58] J.K. Lee, S.X. Yao, G. Li, M.B.G. Jun, P.C. Lee, Measurement Methods for Solubility and Diffusivity of Gases and Supercritical Fluids in Polymers and Its Applications, Polymer Reviews. 57 (2017) 695-695–747. https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1329209.
[59] A.S. Braeuer, Prospects: Facing current challenges in high pressure high temperature process engineering with in situ Raman measurements, The Journal of Supercritical Fluids. 134 (2018) 80–87. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.026.
[60] P. Arce, M. Aznar, S. Mattedi, Fluid phase behavior modeling of CO_2 + molten polymer systems using cubic and theoretically based equations of state, Polymer Engineering & Science. 48 (2008) 1157–1167. https://doi.org/10.1002/pen.21069.
[61] T. Sako, A.H. Wu, J.M. Prausnitz, A cubic equation of state for high-pressure phase equilibria of mixtures containing polymers and volatile fluids, Journal of Applied Polymer Science. 38 (1989) 1839–1858. https://doi.org/10.1002/app.1989.070381006.
[62] W. JI, Modeling VLE and GLE of Systems Involving Polymers by Using SRK Equation of State* *Supported by the Zhejiang Provincial Foundation for Returned Scholars and the Scientific Research Foundation of the State. Human Resource Ministry., Chinese Journal of Chemical Engineering. 15 (2007) 221–227. https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60062-7.
[63] M.Z. Hossain, A.S. Teja, Modeling phase equilibria in CO_2 + polymer systems, Journal of Supercritical Fluids. 96 (2015) 313–323. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.08.001.

[64] D. Walsh, P. Zoller, Standard Pressure Volume Temperature Data for Polymers, 1995.
[65] P.J. Flory, J. Chem. Phys. 9 (1941) 660.
[66] M.L. Huggins, J. Chem. Phys. 9 (1941) 440.
[67] G. Mensitieri, G. Scherillo, C. Panayiotou, P. Musto, Towards a predictive thermodynamic description of sorption processes in polymers: The synergy between theoretical EoS models and vibrational spectroscopy, Materials Science and Engineering R: Reports. 140 (2020). https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100525.
[68] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions, Macromolecules. 11 (1978) 1145–1156. https://doi.org/10.1021/ma60066a017.
[69] M.B. Kiszka, M.A. Meilchen, M.A. McHugh, Modeling high-pressure gas–polymer mixtures using the sanchez-lacombe equation of state, Journal of Applied Polymer Science. 36 (1988) 583–597. https://doi.org/10.1002/app.1988.070360311.
[70] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, New reference equation of state for associating liquids, Industrial & Engineering Chemistry. Research 29 (1990) 1709–1721. https://doi.org/10.1021/ie00104a021.
[71] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, Industrial and Engineering Chemistry Research. 40 (2001) 1244–1260. https://doi.org/10.1021/ie0003887.
[72] Z. Chen, K. Cao, Z. Yao, Z. Huang, Modeling solubilities of subcritical and supercritical fluids in polymers with cubic and non-cubic equations of state, The Journal of Supercritical Fluids. 49 (2009) 143–153. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.12.013.
[73] A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
[74] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Second Edition, Brunel University Uxbridge, 1975.
[75] H. Fujita, A. Kishimoto, Diffusion-controlled stress relaxation in polymers. II. Stress relaxation in swollen polymers, Journal of Polymer Science. 28 (1958) 547–567. https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202811806.
[76] Y. Maeda, D.R. Paul, Effect of antiplasticization on gas sorption and transport. II. Poly(phenylene oxide), Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 25 (1987) 981–1003. https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250502.
[77] S. Areerat, E. Funami, Y. Hayata, D. Nakagawa, M. Ohshima, Measurement and prediction of diffusion coefficients of supercritical CO_2 in molten polymers, Polymer Engineering and Science. 44 (2004) 1915–1924. https://doi.org/10.1002/pen.20194.
[78] M.D. Purbrick, Book review: Prediction of polymer properties (second edition, revised and expanded) J. Bicerano. Marcel Dekker, Inc., New York, 1996. pp. xvii+528, price US$165.00. ISBN 0-8247-9781-7, Polymer International. 45 (1998) 128–128. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199801)45:1<128::AID-PI923>3.0.CO;2-2.
[79] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441–451.
[80] J.-C. Grandidier, C. Baudet, S.A.E. Boyer, M.-H. Klopffer, L. Cangémi, Diffuso-Kinetics and Diffuso-Mechanics of Carbon Dioxide / Polyvinylidene Fluoride System under Explosive Gas Decompression: Identification of Key Diffuso-Elastic Couplings by Numerical and Experimental Confrontation, Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies Nouvelles. 70 (2015) 251–266. https://doi.org/10.2516/ogst/2013198.
[81] J. Von Schnitzler, R. Eggers, Mass transfer in polymers in a supercritical CO_2-atmosphere, Journal of Supercritical Fluids. 16 (1999) 81–92. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00020-0.
[82] M. Pantoula, C. Panayiotou, Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems: Part I. Sorption, Journal of Supercritical Fluids. 37 (2006) 254–262. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.11.001.

[83] A.R. Berens, G.S. Huvard, R.W. Korsmeyer, F.W. Kunig, Application of compressed carbon dioxide in the incorporation of additives into polymers, Journal of Applied Polymer Science. 46 (1992) 231–242. https://doi.org/10.1002/app.1992.070460204.

[84] T. Guadagno, S.G. Kazarian, High-pressure CO_2-expanded solvents: Simultaneous measurement of CO_2 sorption and swelling of liquid polymers with in-situ near-IR spectroscopy, Journal of Physical Chemistry B. 108 (2004) 13995-13995–13999. https://doi.org/10.1021/jp0481097.

[85] M. Champeau, J.M. Thomassin, C. Jerome, T. Tassaing, In situ FTIR micro-spectroscopy to investigate polymeric fibers under supercritical carbon dioxide: CO_2 sorption and swelling measurements, 2014. http://explore.bl.uk/primo_library/libweb/action/display.do?tabs=detailsTab&gathStatTab=true&ct=display&fn=search&doc=ETOCRN354343563&indx=1&recIds=ETOCRN354343563 (accessed December 10, 2019).

[86] J. Dubois, E. Grau, T. Tassaing, M. Dumon, On the CO_2 sorption and swelling of elastomers by supercritical CO_2 as studied by in situ high pressure FTIR microscopy, Journal of Supercritical Fluids. 131 (2018) 150–156. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.003.

[87] M. Haurat, T. Tassaing, M. Dumon, FTIR in situ measurement of swelling and CO_2 sorption in acrylic polymers at high CO_2 pressures, The Journal of Supercritical Fluids. 182 (2022) 105534. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105534.

[88] J.L. Lundberg, M.B. Wilk, M.J. Huyett, Estimation of diffusivities and solubilities from sorption studies, Journal of Polymer Science. 57 (1962) 275–299. https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205716522.

[89] P. Davis, G. Lundy, J. Palamara, J. Duda, R. Danner, New pressure-decay techniques to study gas sorption and diffusion in polymers at elevated pressures, Industrial & Engineering Chemistry Research. 43 (2004) 1537-1537–1542.

[90] R. Pourdarvish, R.P. Danner, J.L. Duda, Solubility and diffusivity measurements in nitrogen-poly(vinyl acetate) and nitrogen-toluene-poly (vinyl acetate) systems with the differential pressure decay technique, Journal of Applied Polymer Science. 108 (2008) 1407–1413. https://doi.org/10.1002/app.27608.

[91] J.R. Royer, J.M. DeSimone, S.A. Khan, Carbon dioxide-induced swelling of poly(dimethylsiloxane), Macromolecules. 32 (1999) 8965–8973. https://doi.org/10.1021/ma9904518.

[92] M.A. Jacobs, F.K. Maartje, J.T.F. Keurentjes, Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide, Polymer. (2004).

[93] L.N. Nikitin, M.O. Gallyamov, R.A. Vinokur, A.Y. Nikolaec, E.E. Said-Galiyev, A.R. Khokhlov, H.T. Jespersen, K. Schaumburg, Swelling and impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide, The Journal of Supercritical Fluids. 26 (2003) 263-263–273. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00183-3.

[94] Y.-T. Shieh, Y.-G. Lin, Equilibrium solubility of CO_2 in rubbery EVA over a wide pressure range: Effects of carbonyl group content and crystallinity, Polymer. 43 (2002) 1849–1856. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00776-5.

[95] L. Sorrentino, M. Aurilia, S. Iannace, Polymeric foams from high-performance thermoplastics, Advances in Polymer Technology. 30 (2011) 234–243. https://doi.org/10.1002/adv.20219.

[96] C. Forest, P. Chaumont, P. Cassagnau, B. Swoboda, P. Sonntag, Polymer nano-foams for insulating applications prepared from CO_2 foaming, Progress in Polymer Science. 41 (2015) 122–145. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.07.001.

[97] E. Di Maio, E. Kiran, Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges, Journal of Supercritical Fluids. (2018).

[98] C. Okolieocha, D. Raps, K. Subramaniam, V. Altstädt, Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions – A review, European Polymer Journal. 73 (2015) 500–519. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.001.
[99] J.S. Colton, N.P. Suh, Nucleation of microcellular foam: Theory and practice, Polymer Engineering & Science. 27 (1987) 500–503. https://doi.org/10.1002/pen.760270704.
[100] S. Siripurapu, J.A. Coughlan, R.J. Spontak, S.A. Khan, Surface-constrained foaming of polymer thin films with supercritical carbon dioxide, Macromolecules. 37 (2004) 9872–9879. https://doi.org/10.1021/ma0484983.
[101] S.K. Goel, E.J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation, Polymer Engineering & Science. 34 (1994) 1137–1147. https://doi.org/10.1002/pen.760341407.
[102] S.K. Goel, E.J. Beckman, Nucleation and growth in microcellular materials: Supercritical CO_2 as foaming agent, American Institute of Chemicals Engineer Journal. 41 (1995) 357–367. https://doi.org/10.1002/aic.690410217.
[103] M.A. Shafi, K. Joshi, R.W. Flumerfelt, Bubble size distributions in freely expanded polymer foams, Chemical Engineering Science. 52 (1997) 635–644. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00433-2.
[104] D. Tammaro, G. D'Avino, E. Di Maio, R. Pasquino, M.M. Villone, D. Gonzales, M. Groombridge, N. Grizzuti, P.L. Maffettone, Validated modeling of bubble growth, impingement and retraction to predict cell-opening in thermoplastic foaming, Chemical Engineering Journal. 287 (2016) 492–502. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.034.
[105] D. Tammaro, E. Di Maio, Early bubble coalescence in thermoplastic foaming, Materials Letters. 228 (2018) 459–462. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.060.
[106] K. Taki, K. Tabata, S. Kihara, M. Ohshima, Bubble coalescence in foaming process of polymers, Polymer Engineering & Science. 46 (2006) 680–690. https://doi.org/10.1002/pen.20521.
[107] H. Azimi, D. Jahani, The experimental and numerical relation between the solubility, diffusivity and bubble nucleation of supercritical CO_2 in Polystyrene via visual observation apparatus, Journal of Supercritical Fluids. 139 (2018) 30–37. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.010.
[108] A. Wong, R.K.M. Chu, S.N. Leung, C.B. Park, J.H. Zong, A batch foaming visualization system with extensional stress-inducing ability, Chemical Engineering Science. 66 (2011) 55–63. https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.09.038.
[109] K. Taki, Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process, Chemical Engineering Science. 63 (2008) 3643–3653. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.037.
[110] I. Tsivintzelis, G. Sanxaridou, E. Pavlidou, C. Panayiotou, Foaming of polymers with supercritical fluids: A thermodynamic investigation, Journal of Supercritical Fluids. 110 (2016) 240–250. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.11.025.
[111] E. Huang, X. Liao, C. Zhao, C.B. Park, Q. Yang, G. Li, Effect of Unexpected CO_2's Phase Transition on the High-Pressure Differential Scanning Calorimetry Performance of Various Polymers, ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 4 (2016) 1810–1818. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00008.
[112] J.A. Sarver, J.L. Sumey, M.L. Williams, J.P. Bishop, D.M. Dean, E. Kiran, Foaming of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate-co-carbon monoxide) and their blends with carbon dioxide, Journal of Applied Polymer Science. 135 (2018) 45841. https://doi.org/10.1002/app.45841.

[113] S. Curia, D.S.A. De Focatiis, S.M. Howdle, High-pressure rheological analysis of CO_2-induced melting point depression and viscosity reduction of poly(ε-caprolactone), Polymer. 69 (2015) 17–24. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.026.
[114] J.A. Sarver, J.C. Hassler, E. Kiran, Linking thermophysical and rheological properties to the selection of CO_2 foaming conditions of rubbery elastomers using the relative rigidity reduction path, Journal of Supercritical Fluids. 166 (2020). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105015.
[115] J.A. Sarver, J.A. Rasco, X. Jiang, J. Van Dun, E. Kiran, Physical Foaming of an Ethylene/Acrylic Acid/n-Butyl Acrylate Ionomer with Carbon Dioxide, Industrial & Engineering Chemistry. Research 60 (2021) 14213–14224. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02337.
[116] R. Liao, W. Yu, C. Zhou, Rheological control in foaming polymeric materials: I. Amorphous polymers, Polymer. 51 (2010) 568–580. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.11.063.
[117] K. Taki, Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process, Chemical Engineering Science. 63 (2008) 3643–3653. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.037.
[118] K. Taki, D. Kitano, M. Ohshima, Effect of growing crystalline phase on bubble nucleation in poly(L -lactide)/CO_2 batch foaming, Industrial and Engineering Chemistry Research. 50 (2011) 3247–3252. https://doi.org/10.1021/ie101637f.
[119] R. Liao, W. Yu, C. Zhou, Rheological control in foaming polymeric materials: II. Semi-crystalline polymers, Polymer. 51 (2010) 6334–6345. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.001.
[120] B. Wang, M. Wang, Z. Xing, H. Zeng, G. Wu, Preparation of radiation crosslinked foams from low-density polyethylene/ethylene-vinyl acetate (LDPE/EVA) copolymer blend with a supercritical carbon dioxide approach, Journal of Applied Polymer Science. 127 (2013) 912–918. https://doi.org/10.1002/app.37826.
[121] J. Pinto, J.A. Reglero-Ruiz, M. Dumon, M.A. Rodriguez-Perez, Temperature influence and CO_2 transport in foaming processes of poly(methyl methacrylate)-block copolymer nanocellular and microcellular foams, Journal of Supercritical Fluids. 94 (2014) 198–205. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.07.021.
[122] E. Reverchon, S. Cardea, Production of controlled polymeric foams by supercritical CO_2, Journal of Supercritical Fluids. 40 (2007) 144–152. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.04.013.
[123] I. Tsivintzelis, A.G. Angelopoulou, C. Panayiotou, Foaming of polymers with supercritical CO_2: An experimental and theoretical study, Polymer. 48 (2007) 5928–5939. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.004.
[124] J. Li, X. Liao, Q. Jiang, W. Wang, G. Li, Creating orientated cellular structure in thermoplastic polyurethane through strong interfacial shear interaction and supercritical carbon dioxide foaming for largely improving the foam compression performance, Journal of Supercritical Fluids. 153 (2019). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104577.
[125] D.E. Packham, Theories of Fundamental Adhesion, in: L.F.M. da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams (Eds.), Handbook of Adhesion Technology, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011: pp. 9–38. https://doi.org/10.1007/978-3-642-01169-6_2.
[126] F.M. Fowkes, Attractive Forces at interfaces, Industrial & Engineering Chemistry. 56 (1964) 40–52. https://doi.org/10.1021/ie50660a008.
[127] S. Leadley, J. Watts, The Use of Monochromated XPS to Evaluate Acid-Base Interactions at the PMMA/Oxidised Metal Interface, The Journal of Adhesion. 60 (1997) 175–196. https://doi.org/10.1080/00218469708014418.

[128] S.S. Voyutskii, V.L. Vakula, The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion, Journal of Applied Polymer Science. 7 (1963) 475–491. https://doi.org/10.1002/app.1963.070070207.
[129] J.F. Watts, G.W. Critchlow, D.E. Packham, B. Kneafsey, M. Sherriff, M.E.R. Shanahan, B.C. Cope, M.W. Pascoe, A.J.G. Sagar, K.W. Allen, D.G. Dixon, J. Guthrie, D.P. Melody, G. Leggett, C.A. Finch, A. Maddison, N.R. Whitehouse, A, in: Handbook of Adhesion, John Wiley & Sons, Ltd, 2005: pp. 1–58. https://doi.org/10.1002/0470014229.ch1.
[130] G. Wypych, 3 - MECHANISMS OF ADHESION LOSS, in: G. Wypych (Ed.), Handbook of Adhesion Promoters, ChemTec Publishing, 2018: pp. 45–53. https://doi.org/10.1016/B978-1-927885-29-1.50005-5.
[131] K.T. Tan, B.D. Vogt, C.C. White, K.L. Steffens, J. Goldman, S.K. Satija, C. Clerici, D.L. Hunston, On the Origins of Sudden Adhesion Loss at a Critical Relative Humidity: Examination of Bulk and Interfacial Contributions, Langmuir. 24 (2008) 9189–9193. https://doi.org/10.1021/la800632r.
[132] V. Chapuis, S. Pélisset, M. Raeis-Barnéoud, H.-Y. Li, C. Ballif, L.-E. Perret-Aebi, Compressive-shear adhesion characterization of polyvinyl-butyral and ethylene-vinyl acetate at different curing times before and after exposure to damp-heat conditions, Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 22 (2014) 405–414. https://doi.org/10.1002/pip.2270.
[133] S.R. Leadley, J. Watts, The use of XPS to examine the interaction of poly(acrylic acid) with oxidised metal substrates, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 85 (1997) 107–121. https://doi.org/10.1016/S0368-2048(97)00028-5.
[134] J.F. Watts, G.W. Critchlow, D.E. Packham, B. Kneafsey, M. Sherriff, M.E.R. Shanahan, B.C. Cope, M.W. Pascoe, A.J.G. Sagar, K.W. Allen, D.G. Dixon, J. Guthrie, D.P. Melody, G. Leggett, C.A. Finch, A. Maddison, N.R. Whitehouse, A, in: Handbook of Adhesion, John Wiley & Sons, Ltd, 2005: pp. 1–58. https://doi.org/10.1002/0470014229.ch1.
[135] R. Einhaus, E. Vazsonyi, J. Szlufcik, J. Nijs, R. Mertens, Isotropic texturing of multicrystalline silicon wafers with acidic texturing solutions, Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference. (1997).
[136] J. Tracy, N. Bosco, R. Dauskardt, Encapsulant Adhesion to Surface Metallization on Photovoltaic Cells, IEEE Journal of Photovoltaics. 7 (2017) 1635–1639. https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2017.2746572.
[137] J. Tracy, D.R. D'hooge, N. Bosco, C. Delgado, R. Dauskardt, Evaluating and predicting molecular mechanisms of adhesive degradation during field and accelerated aging of photovoltaic modules, Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 26 (2018) 981–993. https://doi.org/10.1002/pip.3045.
[138] J. Tracy, N. Bosco, F. Novoa, R. Dauskardt, Encapsulation and backsheet adhesion metrology for photovoltaic modules, Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 25 (2017) 87–96. https://doi.org/10.1002/pip.2817.

II. **Chapitre 2.** *Matériels et méthodes*

Plan du chapitre

II. **Chapitre 2.** *Matériels et méthodes*.....73
II.1. Introduction.....76
II.2. La fabrication des échantillons 76
II.2.1. Matériaux employés et structure des échantillons.....76
II.2.2. Procédé de mise en œuvre 79
II.3. Principe du procédé de délamination en milieu CO_2-SC 80
II.4. Les dispositifs de caractérisation.....81
II.4.1. Détermination de la température de fusion de l'EVA en milieu CO_2 par calorimétrie différentielle à haute pression 81
II.4.2. Les caractérisations de surface.....83
II.4.3. Dispositif expérimental de visualisation haute-pression 85
II.5. Étude de l'absorption du CO_2 dans l'EVA (Chapitre 3).....86
II.5.1. Le suivi de gonflement 87
II.5.2. Méthode de calcul du coefficient de diffusion intrinsèque 90
II.5.3. Évaluation de la diffusion interfaciale du CO_2 dans les échantillons à interface unique.....95
II.6. Étude du moussage de l'EVA (Chapitre 4).....96
II.6.1. Montage optique.....97
II.6.2. L'expérimentation 98
II.6.3. Mesure de la taille et de la densité des bulles.....100
II.6.4. Mesure des déformations.....101
II.7. Étude de la séparation à l'échelle pilote (Chapitre 5) 103
II.7.1. Description du pilote.....103
II.7.2. Mesure de la perte d'adhérence par pelage à 180° 105
II.8. Références.....108

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'ensemble des dispositifs expérimentaux et des méthodes numériques mis en œuvre dans cette thèse. Dans un premier temps, la fabrication et la lamination des structures multicouches utilisées en tant qu'échantillons pour ce travail de thèse sont présentés (cf. §II.2). Ces échantillons sont constitués d'un encapsulant en EVA réticulé de façon à être représentatif des modules PV de première génération. Ensuite, le principe de mise en œuvre du procédé de délamination CO_2-SC permettant de traiter ces échantillons est détaillé (cf. §II.3). Par ailleurs, les dispositifs de caractérisation transverses aux différentes études menées sont décrits (cf. §II.4). Le paragraphe §II.4 présente notamment le dispositif expérimental conçu spécifiquement pour cette thèse et la méthode associée d'observation *in situ* en milieu CO_2-SC résultant d'un couplage entre un autoclave haute pression à hublots transparents et des équipements optiques et les caractérisations analytiques associées. Enfin, les différentes méthodes expérimentales et numériques dédiées à la compréhension spécifique de chacune des étapes du procédé de délamination des modules PV par CO_2-SC sont développées ; à savoir l'absorption du CO_2 dans l'EVA (cf. §II.5), le moussage de l'EVA par CO_2-SC (cf. §II.6) et la séparation des constituants du module PV (cf. §II.7).

II.2. La fabrication des échantillons

II.2.1. Matériaux employés et structure des échantillons

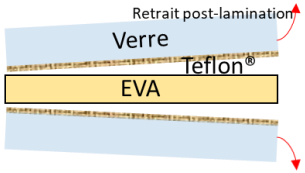
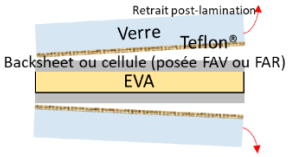
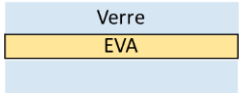
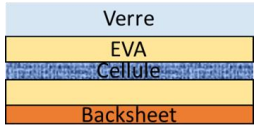
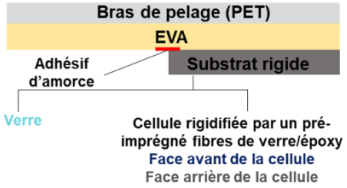
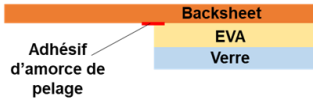
Différents matériaux (verre, EVA, cellule et backsheet) ont été utilisés pour la fabrication des échantillons. Le **Tableau II-1** récapitule l'ensemble des matériaux polymères (EVA, PET et backsheet) utilisés pour ces travaux. Des difficultés d'approvisionnement pour les matériaux polymères ont engendré des changements de référence de matériaux utilisés entre l'étude de la phase d'absorption et celle du moussage. Le principal changement est la modification de la couche du backsheet en contact avec l'EVA qui est en PVF pour l'étude de l'absorption et en EVA non réticulé, appelée « primer layer », pour le reste de ce travail de thèse.

Tableau II-1 : *Matériaux polymères utilisés selon les études menées.*

Étude(s)	Matériaux	Références	Épaisseurs (µm)
Absorption	EVA-28	16680P/UF (STRE®)	600
	Backsheet (PVF/PET/PVF)	Icosolar 2442 (Isovoltaic®)	350
Moussage Séparation	EVA-28	EV1050G1 (Lushan®)	600
	Backsheet (“Primer layer”/PET/PVDF)	Akasol PVL 355 (Krempel®)	380
	PET	Rexfilm 250 Clear (Rexor®)	250

Pour la fabrication des échantillons, des verres sodocalciques d’une épaisseur de 3 mm de dimensions initiales de 12×12 cm² (le comptoir du verre) et des cellules de type Si-Al-BSF d’une épaisseur de 180 µm d’une dimension standard de 15,7×15,7 cm² sont utilisés. Les cellules sont découpées au laser aux dimensions requises. Afin de réduire les échantillons aux dimensions des autoclaves haute-pression, ces derniers peuvent être découpés soit au fil diamanté pour les structures composées de verre ou de cellule, soit aux ciseaux pour les structures souples telles que les empilements backsheet/EVA/backsheet. Les différents échantillons utilisés durant ce travail de thèse sont présentés **Tableau II-2**. Les dimensions finales des échantillons sont spécifiées dans les parties suivantes selon la méthode de caractérisation mise en œuvre.

Tableau II-2 : *Description des différents échantillons utilisés*

N°	Nom de l'échantillon	Structure	Cycle de lamination	Études	Méthodes
E1	Feuille d'EVA réticulée		155 °C – 20 minutes	Chapitre 3 (III.2) Chapitre 3 (III.3) Chapitre 3 (III.4)	II.4.1 II.5.1 II.5.2
E2	Échantillon à interface unique (backsheet, cellule FAV, cellule FAR)		155 °C – 20 minutes	Chapitre 3 (III.5.1) Chapitre 4 (IV.2) (backsheet/EVA/backsheet)	II.5.3 II.6.3
E3	Échantillon à interface unique (verre)		155 °C – 20 minutes	Chapitre 3 (III.5.1)	II.5.3
E4	Mini-module PV		155 °C – 10 minutes	Chapitre 3 (III.5.2) Chapitre 4 (IV.4, IV.5) Chapitre 5 (V.7)	II.5.1 II.6.4 II.7.1
E5	Pelage aux interfaces avec le substrat (verre, cellule FAV , cellule FAR)		Verre: 155 °C : 10 min Cellule: 155 °C : 20 min	Chapitre 5 (V.2,V.8) Chapitre 5 (V.3, V.4, V.8)	II.7 II.7
E6	Pelage backsheet		155 °C – 10 min	Chapitre 5 (V.5, V.8)	II.7

II.2.2. Procédé de mise en œuvre

Dans un premier temps, les matériaux constitutifs de chaque couche des échantillons, comme décrit dans le paragraphe précédent (cf. §II.2.1) sont découpés aux dimensions requises. Ensuite, ils sont superposés afin de constituer l'empilement désiré. Enfin, la structure multicouche est mise en forme à l'aide d'un laminateur (modèle S1815E, 3S®) selon les différentes étapes du processus de lamination (**Figure II-1**). Un laminateur à membrane est constitué d'une sole chauffante, plaque inférieure, munie de doigts pouvant sortir verticalement. Ces doigts permettent d'isoler le module de la sole pendant la première phase du procédé ; le module est alors chauffé plus lentement seulement par effet radiatif. Au-dessus de la sole, une chambre munie d'une membrane permet de fermer l'ensemble et d'appliquer des différences de pression variables au-dessus et en-dessous de la membrane.

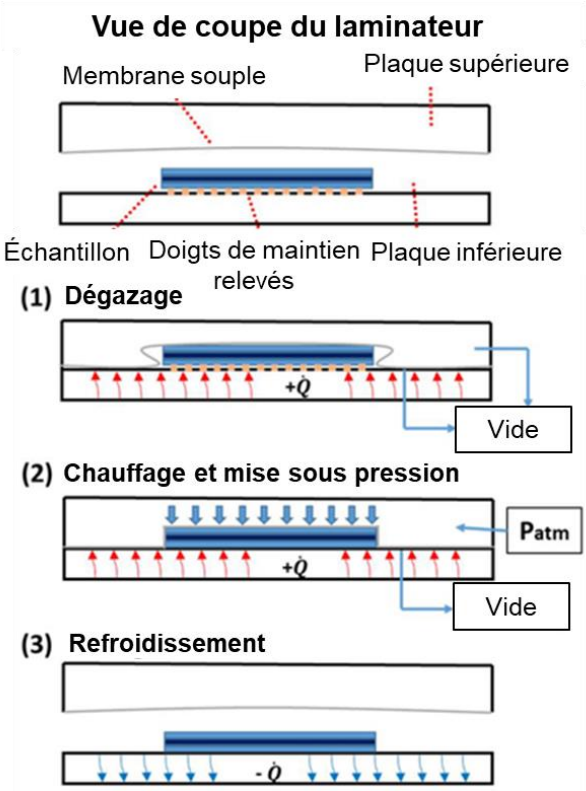


Figure II-1 : *Les différentes étapes du procédé de lamination.*

Le protocole de lamination se déroule selon les étapes suivantes. Les empilements assemblés sont positionnés sur une sole chauffante qui pénètre dans le laminateur avant fermeture de ce dernier. À ce stade, la différence de pression au-dessus de la membrane maintient la membrane pour qu'elle ne touche pas l'empilement. Au démarrage du cycle de lamination, un ensemble de doigts de maintien surélève les empilements. La pression est abaissée dans la chambre tout en restant supérieure à la pression au-dessus de la membrane. Les

échantillons sont alors chauffés par effet radiatif et le vide réalisé dans l'enceinte permet d'évacuer le gaz contenu dans les feuilles d'encapsulant encore à l'état solide mais ramollies. Les doigts de maintien sont ensuite abaissés, et une pression est appliquée sur la structure qui entre en contact direct avec la sole chauffante. Après le processus de lamination, les assemblages sont évacués de l'enceinte chauffante et refroidis à température ambiante.

II.3. Principe du procédé de délamination en milieu CO_2-SC

Les différents essais menés au cours de cette thèse sont réalisés selon un principe similaire décrit **Figure II-2**. Un montage haute-pression avec un fonctionnement en système fermé, dit de type « batch », est mis en œuvre. Les échantillons à traiter et le solvant CO_2 sont introduits dans le système, jusqu'à ce que les conditions opératoires souhaitées soient atteintes. L'autoclave haute pression est alimenté en CO_2 à l'aide d'une pompe-haute pression, refroidie par effet Peltier ou à l'aide d'un échangeur externe, reliée à une réserve de CO_2 liquide. Le CO_2 utilisé pour ce travail de thèse est fourni par Air Liquide® avec une pureté supérieure à 99,99 %. Pour que le fluide arrive dans l'autoclave à une température proche de la température opératoire, un échangeur de chaleur est positionné en amont de celui-ci. La température dans l'autoclave est contrôlée à l'aide de thermocouples et ajustée grâce à un système de chauffe (constitué soit d'une étuve, soit de résistances thermiques ou d'une enveloppe chauffante selon la configuration du banc d'essai) couplé à un système de régulation. Dans certains cas de figure, une boucle de recirculation entre l'autoclave et la pompe permet la réutilisation du CO_2 en circuit fermé.

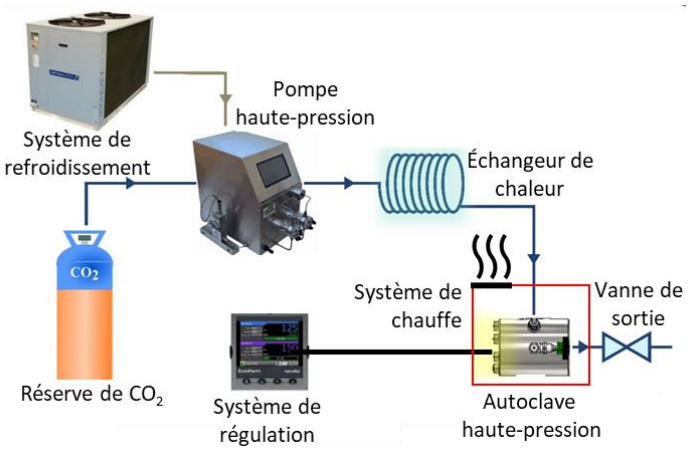


Figure II-2 : *Principe du procédé de délamination en milieu CO_2-SC en mode « batch ».*

Avant le lancement de l'essai, l'échangeur de chaleur et l'autoclave sont chauffés jusqu'à atteindre la température opératoire. L'échantillon est chargé dans l'autoclave et sorti de celui-ci à chaud. Le cycle de traitement est composé de trois étapes (**Figure II-3**) : (1) la mise

sous pression jusqu'à la pression opératoire, (2) la phase d'absorption du CO_2 dans le substrat pendant une durée déterminée à pression et température constantes et (3) une phase de dépressurisation rapide et contrôlée qui va permettre le moussage de l'EVA et la délamination du module PV. Lors de la phase d'absorption, le débit de la pompe est ajusté afin de compenser les fuites de CO_2 résiduelles.

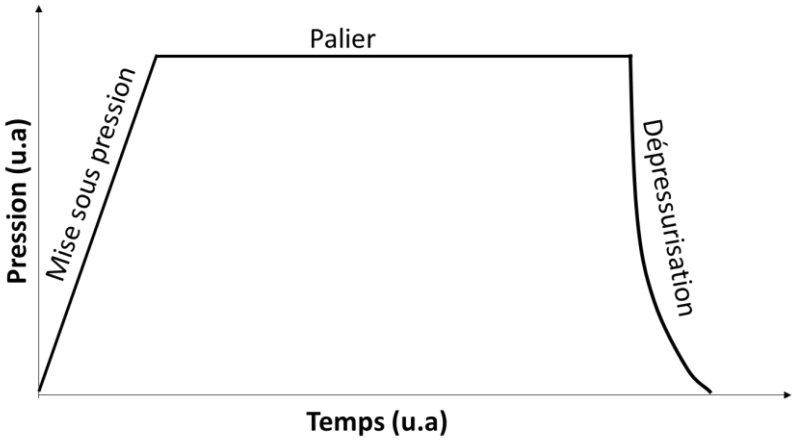


Figure II-3 : *Cycle de traitement de délamination CO_2-SC (unités arbitraires).*

Selon l'étude des phénomènes considérés et l'objectif associés, différents montages avec des autoclaves de volumes variant entre 0,15 mL et 12 L, couplés avec différents systèmes analytiques/optiques, sont considérés et décrits dans les paragraphes à venir.

II.4. Les dispositifs de caractérisation

II.4.1. Détermination de la température de fusion de l'EVA en milieu CO_2 par calorimétrie différentielle à haute pression

II.4.1.1 Le montage

Afin de déterminer l'influence de la pression de CO_2 sur la température de fusion de l'EVA, un calorimètre différentiel à balayage à haute-pression (HP-DSC, Sensys Evo, Setaram®) est utilisé. Ce dernier est conçu pour réaliser des mesures *in situ* à l'aide de creusets haute-pression en inconel (0,15 mL, Autoclave France®) alimentés et régulés en fluide à l'aide d'une pompe seringue (260D, ISCO®) (**Figure II-4**).

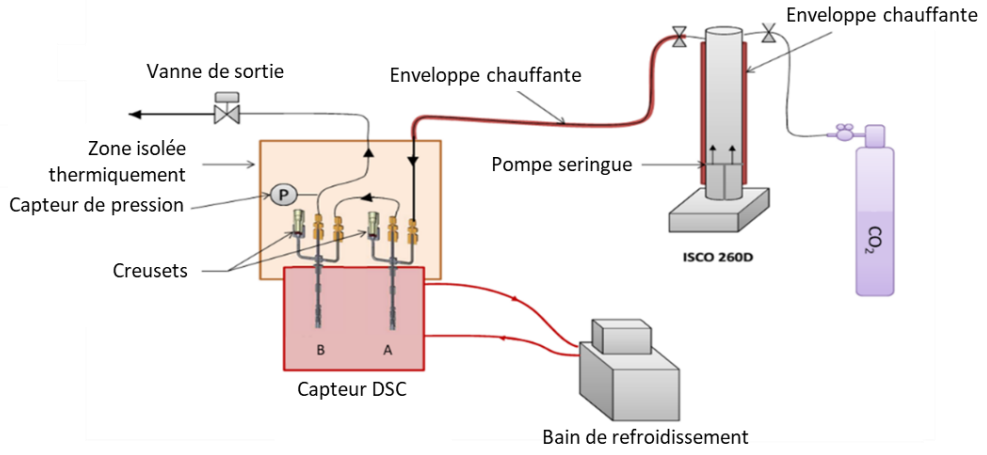


Figure II-4 : *Schéma de l'installation expérimentale utilisée avec le système de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à haute pression pour les mesures de température de fusion. A est le creuset de référence et B le creuset de mesure* [1].

Afin de maintenir le CO_2 sur l'ensemble du montage dans le domaine supercritique et éviter toute perturbation de mesure liée à un changement de domaine, la température dans la pompe et dans la ligne CO_2 est maintenue à 35 °C à l'aide d'enveloppes chauffantes et d'un contrôleur de température (modèle M3, Ascon France®, incertitude relative sur les mesures de température: 0,25%). Le CO_2 est acheminé dans les creusets de référence (A) et de mesure (B) enfermées dans le capteur DSC (incertitude sur la température : 0,1 °C, incertitude relative sur le flux thermique : 0,1%). Tous les tubes, permettant la circulation du CO_2 de A à B, sont équipés d'une isolation thermique efficace afin d'éviter toute différence de température entre les deux creusets. La pression de fonctionnement est contrôlée à l'aide de la pompe-seringue et mesurée par un capteur de pression (modèle XPC10, Measurement Specialties®, incertitude relative : 0,25%). Un bain de refroidissement avec circulation est utilisé pour maintenir la partie électronique de l'appareil de mesure en-dessous de 40 °C. Les données expérimentales sont visualisées et traitées à l'aide du logiciel Calisto® (v. 1.38).

II.4.1.2 L'expérimentation

Les mesures effectuées sur l'EVA suivent la procédure décrite par *Huang et al.* [2], pour identifier les températures de fusion et de transition vitreuse de différents polymères en fonction de la pression opératoire. Les échantillons analysés, de type **E1** (**Tableau II-2**), se présentent sous la forme de bandelettes d'EVA réticulé de masse environ égale à 10 mg. L'analyse DSC est réalisée grâce à la mise en œuvre de deux cycles thermiques successifs. Le premier permet de supprimer l'histoire thermique du matériau, avant la réalisation du second utilisé pour la détermination de la température de fusion du polymère. Un cycle thermique est constitué d'une phase de stabilisation de la température à 40 °C, précédant la phase de chauffe à une vitesse de

10 °C.min^{-1} jusqu'à une température de 120 °C. Les températures initiale et finale sont sélectionnées afin de garantir un balayage optimal de la plage de fusion du polymère avec une phase stable avant et après le pic de fusion. La température finale est ensuite maintenue pendant 10 minutes avant d'entamer la phase de refroidissement à une vitesse non contrôlée, liée à la température maintenue au sein de la ligne CO_2, qui empêche l'analyse de la recristallisation. Avant le démarrage du second cycle, qui est cette fois-ci exploité pour la détermination de la plage de fusion de l'EVA, un plateau à 40 °C est réalisé pour assurer le retour à cette température.

II.4.2. Les caractérisations de surface

II.4.2.1 Microscopie électronique à balayage

Les composants du module PV et l'EVA moussé sont observés avec un microscope électronique à balayage (MEB, Inspect S50, FEI®) équipé d'un détecteur à spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS, Nano Quantax, Bruker®). Les matériaux polymères sont observés après fracture cryogénique à l'azote liquide. Cette méthode permet d'éviter la modification morphologique de l'échantillon lors de sa préparation, en vue de l'observation de la zone de fracture. Pour assurer une dissipation électronique suffisante, les échantillons polymères sont métallisés au platine.

Pour les mesures de tailles de pores, réalisées sur l'EVA moussé, l'échantillon est sorti en moins d'une minute de l'autoclave. Les photographies MEB de mousses d'EVA (**Figure II-5.a**) sont traitées à partir du logiciel Image J®. Le protocole de traitement met en œuvre une étape de binarisation (**Figure II-5.b**), suivie d'une étape de détection, labellisation, extraction et mesure des formes détectées (**Figure II-5.c**). Cela permet de déterminer le diamètre de Feret des pores, correspondant à la distance entre deux tangentes parallèles à la périphérie de la surface projetée (**Figure II-5.d**), en vue d'un traitement statistique afin d'en définir la distribution.

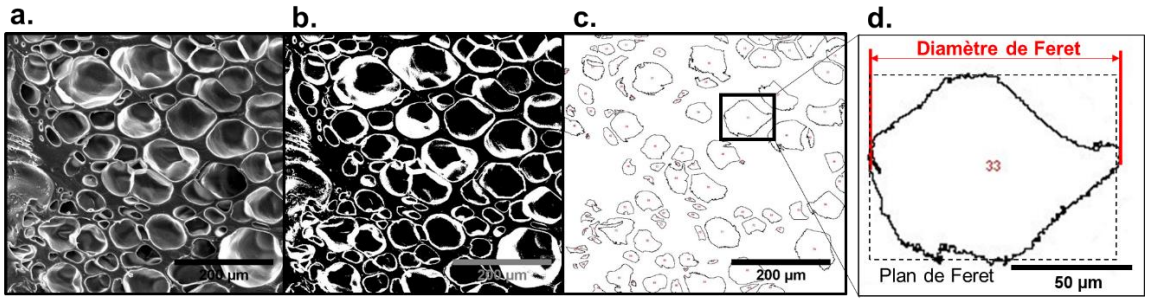


Figure II-5 : *Différentes étapes du traitement des images sur Image J® sur une image MEB* ***(a)*** *l'image brute,* ***(b)*** *l'image binarisée,****(c)*** *le dessin des formes détectées et* ***(d)*** *les dimensions de Feret ; diamètre de Feret en rouge et minimum de Feret en bleu, mesurées sur une forme détectée.*

II.4.2.2 Spectroscopie RAMAN

Les interfaces des polymères séparés sont analysées avec un RAMAN (RMP-510, Jasco®) équipé d'un laser de longueur d'onde 532 nm et d'un réseau de diffraction de 900 grilles/mm. Les mesures sont effectuées avec une puissance laser de 20 mW en balayant de 600 à 2 000 cm^{-1} avec un temps d'acquisition de 90 s. La comparaison des spectres des interfaces séparées aux spectres de référence de chacun des matériaux polymères présents dans un module PV (**Figure II-6**) permet l'identification précise du type de séparation obtenue ; interfaciale, c'est-à-dire à l'interface EVA/ « primer layer », ou interne au backsheet, à savoir à l'une des interfaces qui composent le backsheet : « primer layer »/PET ou PET/PVDF.

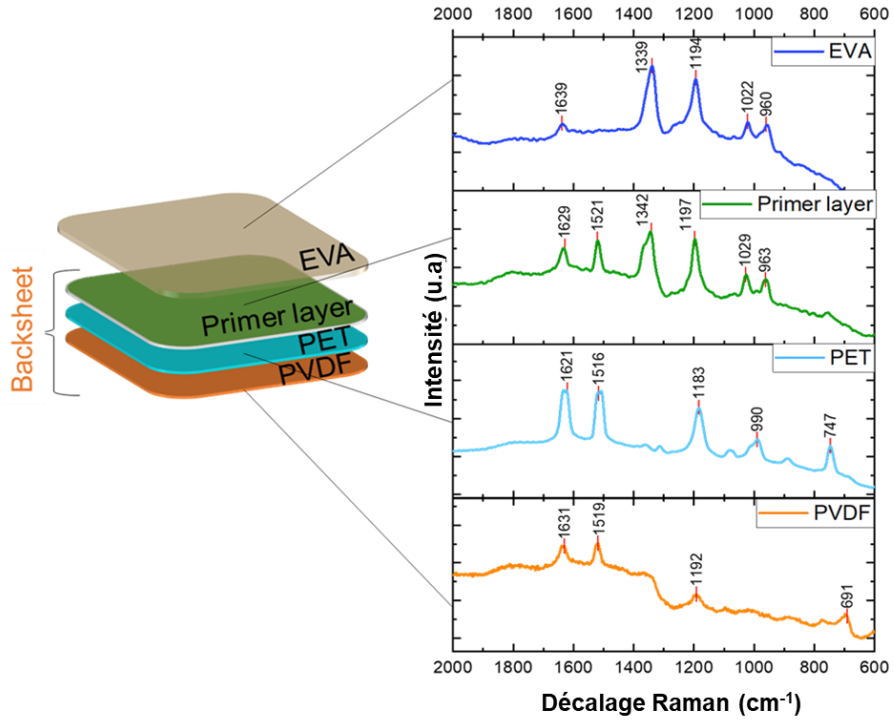


Figure II-6 : *Spectres Raman des différentes couches de polymères constituant les modules PV : EVA comme encapsulant, et backsheet, de bas en haut : PVDF (couche externe), PET (noyau), "primer layer" (« PL ») en contact avec l'EVA.*

II.4.3. Dispositif expérimental de visualisation haute-pression

Un autoclave de visualisation haute pression d'un volume de 74 mL (modèle A085FR, SFE process®) a été conçu afin de réaliser les mesures optiques en milieu CO_2-SC (pression opératoire maximale de 300 bar et température de fonctionnement maximale de 150°C), (**Figure II-7.a**). Il possède un diamètre interne de 38 mm et est composée de deux hublots plans en saphir d'une épaisseur de 10 mm.

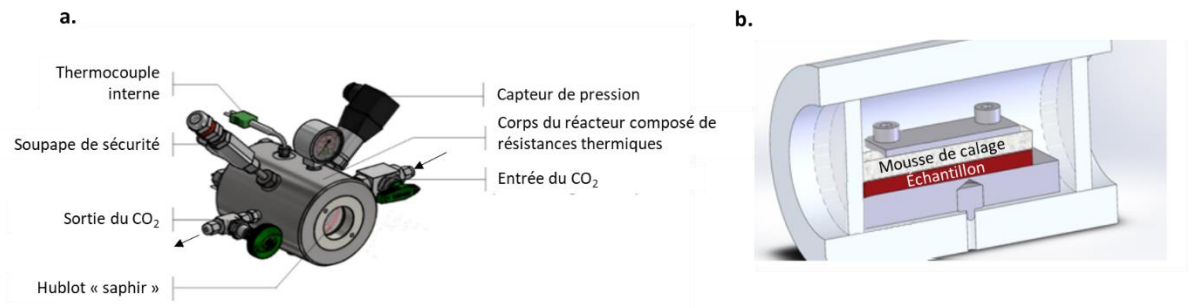


Figure II-7 : *Schémas **(a)** de l'autoclave de visualisation haute-pression et **(b)** du porte-échantillon.*

Les échantillons sont positionnés dans l'autoclave en butée contre la fenêtre d'observation grâce à un porte-échantillon et une mousse de calage. Celle-ci est utilisée pour limiter la contrainte exercée sur l'échantillon tout en laissant circuler le fluide autour de l'échantillon (**Figure II-7.b**). Le dispositif optique est composé d'un objectif, d'une caméra positionnée face au hublot (**Figure II-8**) ainsi que de l'éclairage associé. L'ensemble du dispositif est adapté au besoin de l'expérimentation et détaillé dans les paragraphes suivants.

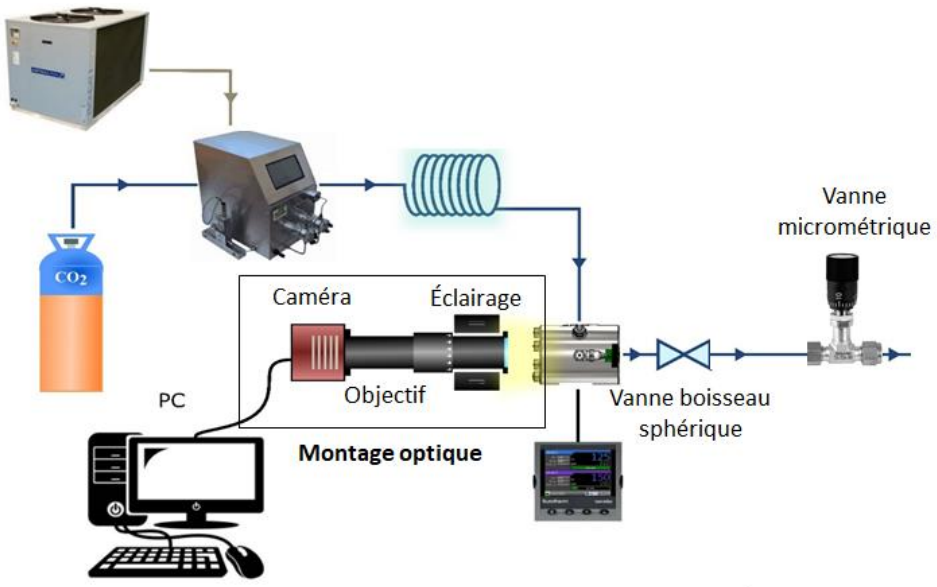


Figure II-8 : *Schéma du dispositif expérimental haute-pression de visualisation.*

La régulation de la température est effectuée à l'aide de quatre résistances électriques chauffantes d'une puissance individuelle de 50 W et de deux thermocouples de type K (l'un à l'intérieur de l'autoclave et l'autre dans le corps de l'autoclave) connectés à un contrôleur/afficheur (Nanodac, Eurotherm®). Un capteur de pression (incertitude : ± 0,1 bar) est également couplé à cet afficheur. Le CO_2 est injecté à l'aide d'une pompe haute pression (modèle HPP400- B, SFE Process®) équipée d'un système de régulation de pression et reliée à un refroidisseur à recirculation (ProfilCool Exactus, National Lab GmbH®). Le débit maximal de cette pompe est de 75 $g.min^{-1}$. Les rampes de dépressurisation sont ajustées à l'aide d'une vanne de sortie à boisseau sphérique couplée à une vanne micrométrique (SS-SS2, Swagelok®) permettant d'ajuster finement la vitesse de dépressurisation.

II.5. Étude de l'absorption du CO_2 dans l'EVA (Chapitre 3)

Pour rappel l'étude de l'absorption du CO_2 dans l'EVA va permettre de déterminer la solubilité du CO_2 dans ce polymère (thermodynamique) et grâce au système utilisé de faire un suivi cinétique et donc de déterminer la diffusion du CO_2 dans celui-ci.

II.5.1. Le suivi de gonflement

L'absorption du CO_2 dans un polymère induit son gonflement (%), comme discuté dans le Chapitre 1 (cf. §I.3.4.4), calculé à partir de la variation de volume $(\Delta V/V_0)$ **(Eq. II-1)**, avec V_0 volume initial du polymère.

$$Gonflement\ (\%) = \frac{\Delta V}{V_0} \times 100 \qquad \textbf{(Eq. II-1)}$$

L'exploitation des données issues du suivi de gonflement a deux objectifs ; déterminer le gonflement à l'équilibre afin d'étudier la solubilité du CO_2 dans l'EVA et déterminer le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA à partir de la cinétique de gonflement. Pour le suivi de gonflement, il s'agit d'échantillons d'EVA seul réticulé (type **E1 - Tableau II-2**) d'une dimension 5×1 cm².

Pour l'EVA, le gonflement se produit essentiellement dans la dimension de l'épaisseur du film, avec un gonflement vertical environ 20 fois supérieur aux gonflements latéraux. Ce comportement a été évalué en réalisant un suivi de l'évolution des dimensions (largeur et épaisseur) de la surface de l'échantillon en contact avec la fenêtre d'observation. Cette anisotropie est probablement liée au procédé de lamination utilisé pour la fabrication des échantillons. Par conséquent, le suivi de l'épaisseur de l'EVA permet de déterminer son gonflement global, avec une bonne approximation et plus de précision grâce à un grossissement plus important.

II.5.1.1 Couplage optique

Les mesures de gonflement au cours du temps sont réalisées selon le principe décrit **Figure II-9**. Dans ce cas de figure, l'autoclave de visualisation est placée entre la caméra et la source lumineuse qui permet un rétroéclairage (**Figure II-9**). Cette source est un panneau LED de 150 × 40 mm (un rétroéclairage PHLOX ultralumineux de longue durée, Stemmer Imaging®) avec une luminance de 18 000 cd.m^{-2} et une uniformité supérieure à 95 %, ce qui garantit un éclairage homogène de l'ensemble de l'échantillon. La caméra (caméra couleur Thorlabs®, 1280 × 1024 pixels carrés de 3,6 µm^2) est équipée d'un objectif à fort grossissement (modèle VH-Z20T, grossissement ×20 à ×200, Keyence®).

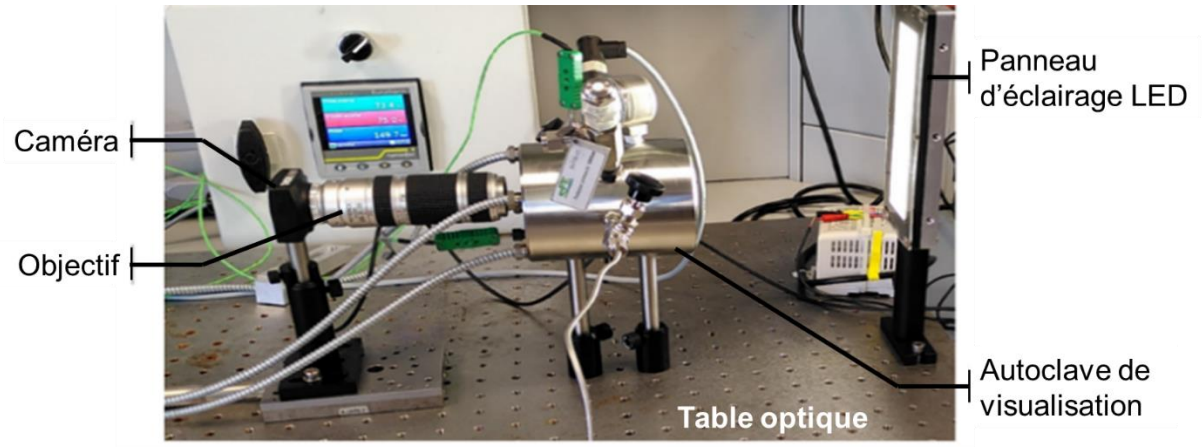


Figure II-9 : M*ontage optique utilisé pour les mesures de gonflement.*

II.5.1.2 L'expérimentation

L'absorption du CO_2 dans l'EVA est étudiée pour des pressions comprises entre 0 et 200 bar (60, 80, 100, 130, 150 et 200 bar) et une température comprise entre 60 et 90 °C (60, 75 et 90 °C). La pression est augmentée par palier comme l'illustre **Figure II-10.a** à température fixée. Pour chaque variation de pression, un débit de pompe de 20 $g.min^{-1}$ est utilisé. Cela permet d'atteindre la pression désirée en moins de 30 secondes. Chaque plateau est maintenu pendant 15 minutes, durée suffisante pour être à l'équilibre comme l'illustre la **Figure II-10.b**. Les images sont acquises à une fréquence de 10 images par seconde pendant les deux premières minutes suivant le changement de pression et à 0,2 images par seconde pendant le plateau. Ces deux premières minutes d'acquisition dynamiques permettent d'obtenir un nombre de points de mesure important lors des phases de pressurisation et d'homogénéisation du milieu ainsi que sur les premiers instants de la période d'étude de la diffusion (**Figure II-10.b**).

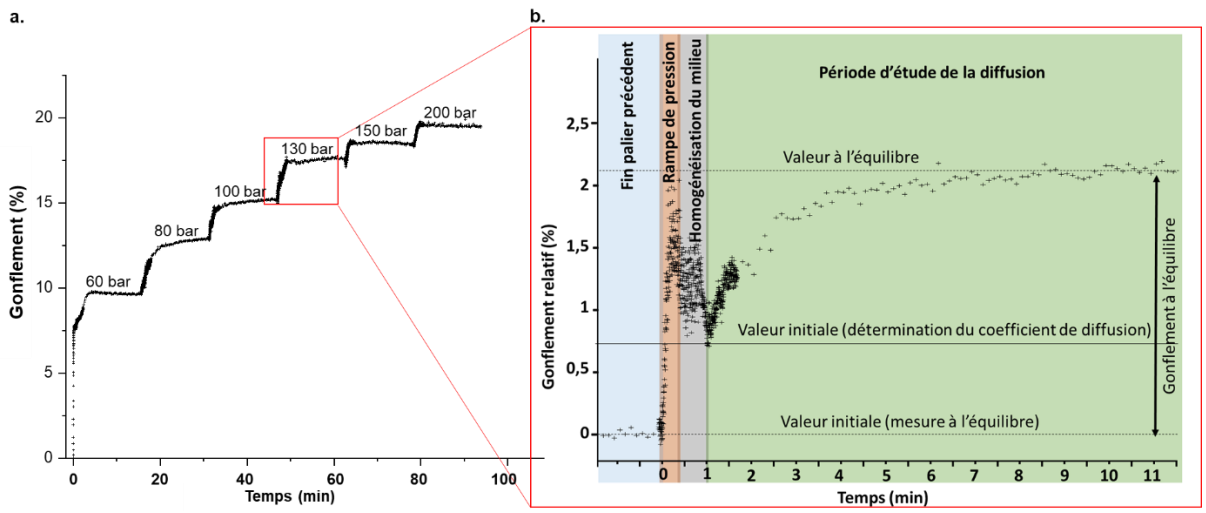


Figure II-10 : ***(a)*** *Exemple de courbe de suivi de gonflement au cours du temps pour un isotherme à 60 °C avec* ***(b)*** *un exemple de palier décrivant les phases de pressurisation, homogénéisation du milieu et diffusion.*

La détermination du coefficient de diffusion s'effectue à partir à des valeurs enregistrées après la phase d'homogénéisation du milieu (**Figure II-10.b**). La période d'homogénéisation est due à une différence de température entre le CO_2 injecté et celui déjà présent malgré la présence d'un échangeur de chaleur en amont de l'autoclave.

II.5.1.3 Le traitement d'images

Les images sont traitées en trois étapes. Elles sont tout d'abord transformées en format binaire avec un seuil défini par rapport à un niveau de fond calculé à partir de l'intensité lumineuse moyenne mesurée dans un carré de 50 × 50 pixels dans le coin supérieur gauche de l'image (**Figure II-11.a**). Six coupes transversales, uniformément réparties le long de l'axe des x comme illustré **Figure II-11.a**, sont ensuite extraites. Les pixels non nuls dans chacune de ces coupes sont comptabilisés pour mesurer l'épaisseur de l'échantillon à cet endroit. Le processus de traitement des images est entièrement automatisé et l'analyse des données d'une expérience (~4700 images) prend environ 5 minutes sur un ordinateur de bureau (Core i7 à 2,60 GHz, 16 Go de RAM, Intel®).

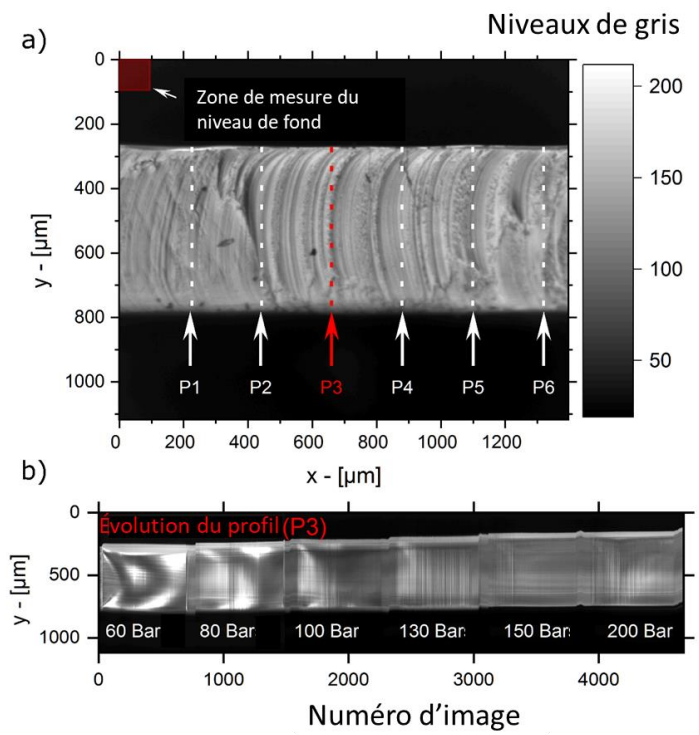


Figure II-11 : ***(a)*** *Vue latérale d'un échantillon d'encapsulant pendant une expérience de gonflement et* ***(b)*** *un exemple du profil de données mesuré à P3 (tranche rouge dans la partie (a)) au cours d'une expérience de gonflement.*

Les calculs des six tranches sont moyennés **(Eq. II-2)** et les mesures sont répétées trois fois par expérience isotherme afin d'estimer un écart-type ($\bar{\sigma}_{eq}$) **(Eq. II-3)**. Les barres d'erreur présentées dans ce manuscrit sur les mesures de gonflement correspondent à ces écarts-types. Le niveau de gonflement à l'équilibre ($\bar{G}_{eq}$) est calculé à partir de la valeur moyenne obtenue à partir des 10 dernières images enregistrées à chaque plateau de pression.

$$\bar{G}_{eq}{}^{k} = \frac{\sum_{i=1}^{10} G_i}{10} \times \frac{\sum_{j=1}^{6} G_j}{6} \qquad \textbf{(Eq. II-2)}$$

où G_i est le gonflement d'une des 10 dernières images (i :1→10), G_j celui d'une des six tranches (j :1→6) pour l'essai k (k :1→3).

$$\bar{\sigma}_{eq} = \sigma\left(\bar{G}_{eq}{}^{1}, \bar{G}_{eq}{}^{2}, \bar{G}_{eq}{}^{3}\right) \qquad \textbf{(Eq. II-3)}$$

II.5.2. Méthode de calcul du coefficient de diffusion intrinsèque

Le coefficient de diffusion du CO_2 dans le polymère est calculé à partir des données de gonflement en utilisant les lois de diffusion de *Fick*. L'EVA étant insoluble dans le CO_2-SC (hypothèse vérifiée par suivi gravimétrique), nous pouvons déterminer le coefficient de diffusion du CO_2 dans le polymère directement à partir des mesures de variation de volume en

fonction du temps. Comme décrit par *Royer et al*. [3], la variation de volume de l'échantillon peut alors être assimilée à une variation de masse :

$$\frac{V_t - V_0}{V_\infty - V_0} = \frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty} \qquad \textbf{(Eq. II-4)}$$

et les équations de diffusion peuvent être résolues analytiquement [4].

Les solutions aux équations de diffusion de *Fick* pour différentes formes géométriques et conditions aux limites sont bien connues [4,5]. Dans le cas d'un échantillon plat infini en forme de feuille, avec une pression de surface initiale uniforme, la masse de fluide absorbée dans le polymère à l'instant t (Δm_t en kg – variation massique) dépend de la diffusion du fluide dans le polymère (D en $m^2.s^{-1}$) et de l'épaisseur de l'échantillon d'EVA laminé (l en m) égale à 6×10^{-4} m.

$$\frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty} \equiv \frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} exp(-D(2n+1)^2\pi^2 t/4l^2) \qquad \textbf{(Eq. II-5)}$$

où Δm_∞ est la variation massique du polymère à l'équilibre, m_0 est la masse initiale, . m_t la masse au temps t et m_∞ la masse à l'équilibre.

Le suivi du gonflement en un point particulier de la feuille plane d'EVA, à savoir sur le bord, ne permet pas une application directe de l'équation précédente **(Eq. II-5)** car la cinétique d'absorption mesurée sur les bords est plus rapide qu'au centre de l'échantillon.

Pour prendre en considération cela, un modèle de diffusion 3D est implémenté pour définir des coefficients correcteurs dus à cette cinétique d'absorption accélérée aux bords latéraux de la feuille plane. Le modèle est mis au point sous COMSOL Multiphysics® V5.6. Ce dernier utilise une méthode de calcul par éléments finis pour la réalisation de simulations de 0D à 3D. Ce logiciel permet de dessiner la structure géométrique désirée, de définir le maillage, de définir le cas d'étude en sélectionnant les équations à résoudre et en définissant les conditions initiale et limite. Enfin, le logiciel réalise les calculs grâce à une interface utilisateur simplifiée.

Pour ce modèle, la feuille d'EVA est considérée selon une géométrie décrivant ces zones de bord (**Figure II-12.a**). L'étude expérimentale est réalisée en un point suffisamment central de l'axe z pour qu'il n'y ait pas de contribution des parois latérales parallèles au plan *yz*. Ce modèle va permettre de décrire la diffusion à différents points latéraux distant de 0,2 mm à 2 mm du bord et de la comparer à la diffusion calculée sur une feuille plane infinie sans contribution des bords (**Figure II-12.b**). Le « point latéral » est défini comme la profondeur de netteté déterminée du montage optique (0,2 mm).

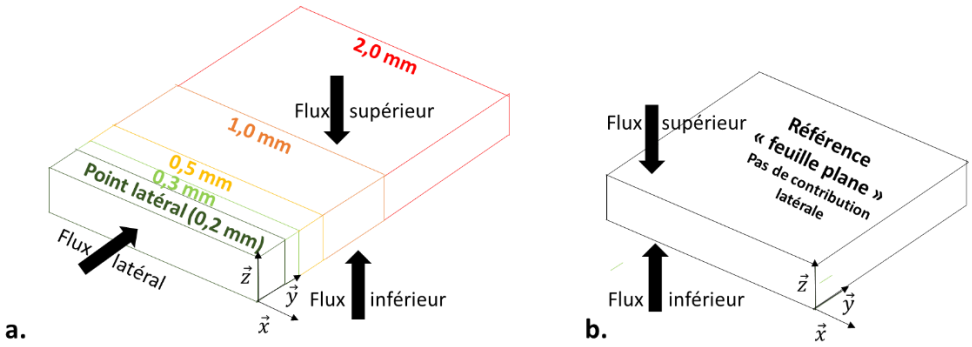


Figure II-12 : ***(a)*** *Géométrie définie pour étudier la contribution des bords sur la détermination du coefficient de diffusion par mesure du gonflement.* ***(b)*** *Géométrie de référence « feuille plane infinie ».*

Pour notre étude, l'absorption du CO_2 dans l'encapsulant est assimilée à un transport de matière régit par la première **(Eq. II-6)** et la seconde loi **(Eq. II-7)** de diffusion de *Fick* dans le cas d'un coefficient de diffusion uniforme.

$$\vec{J_c} = -D\vec{\nabla}C \qquad \textbf{(Eq. II-6)}$$

où le flux de concentration ($\vec{J_c}$ en mol.s^{-1}) est relié au produit du coefficient de diffusion (D en m^2.s^{-1}) avec le gradient de concentration ($\vec{\nabla}C$ avec c la concentration molaire en mol.m^{-3}).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \qquad \textbf{(Eq. II-7)}$$

où la dérivée partielle de la concentration par rapport au temps (t en s) dépend du produit entre le coefficient de diffusion (D) et du Laplacien de la concentration ($\nabla^2 C$). Cette seconde loi permet la réalisation d'une étude dynamique.

La feuille d'EVA de dimension finie est représentée de façon tridimensionnelle, en utilisant un repère cartésien, selon la géométrie décrite **Figure II-13**. Le maillage sélectionné, de forme tétraédrique, utilise 18 nœuds dans l'épaisseur (dimension z) (**Figure II-13**). Ce maillage est celui qui permet le meilleur compromis entre le temps de calcul et la précision (cf. Annexe 1-**Figure A1**).

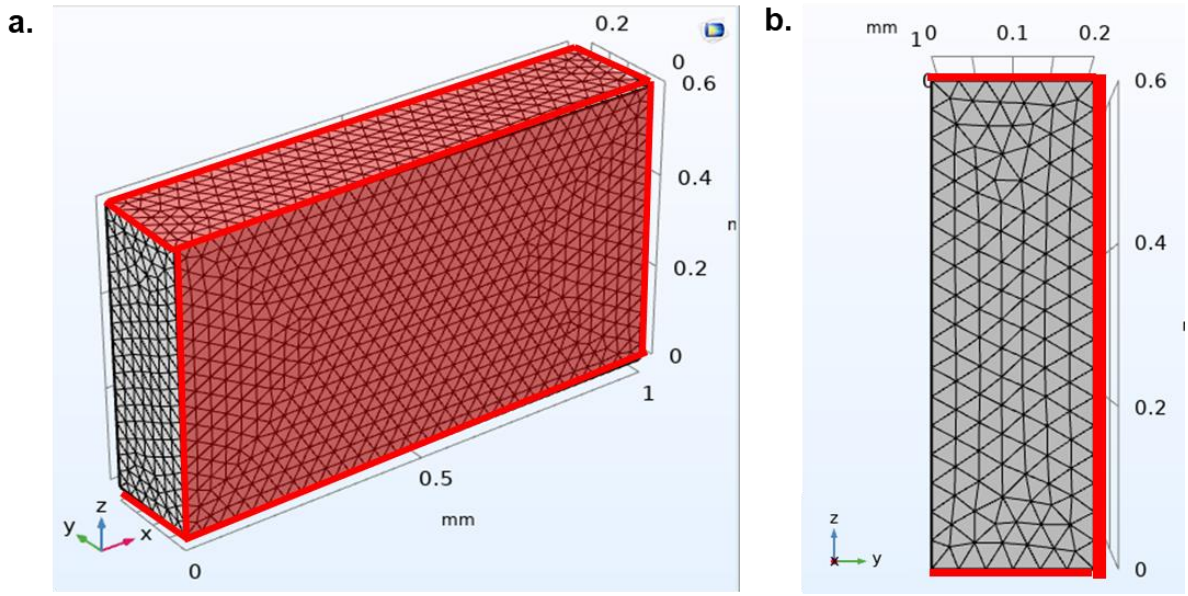


Figure II-13 : *Maillage associé à la feuille d'EVA, exemple pour un point latéral à 0,2 mm, pour* ***(a)*** *une vue d'ensemble et* ***(b)*** *le plan yz.*

La concentration aux surfaces en contact avec le fluide (où la surface est rouge sur la **Figure II-13**) est considérée à l'équilibre ($C_t/C_{eq} = 1$). Le problème transitoire est ensuite discrétisé en pas de temps variable ajusté par le solveur. La résolution respecte un critère de stabilité, selon la méthode « *Streamline Upwind Petrov-Galerkin* » [6], qui empêche le fait que la propriété la plus rapide du système ne puisse traverser une maille en moins d'un pas de temps. Enfin, le solveur non linéaire « time-dependent » (PARDISO), conçu par COMSOL® s'appuyant sur les travaux de *Hindmarsh et al.* [7], permet la recherche de solution à chaque itération.

En utilisant ce modèle, les cinétiques d'évolution de la concentration relative pour les différentes distances de bord définies (**Figure II-12**) peuvent être comparées pour un même coefficient de diffusion, fixé en paramètre d'entrée à 1×10^{-9} m².s^{-1}, à la géométrie de référence « feuille plane » (**Figure II-14**).

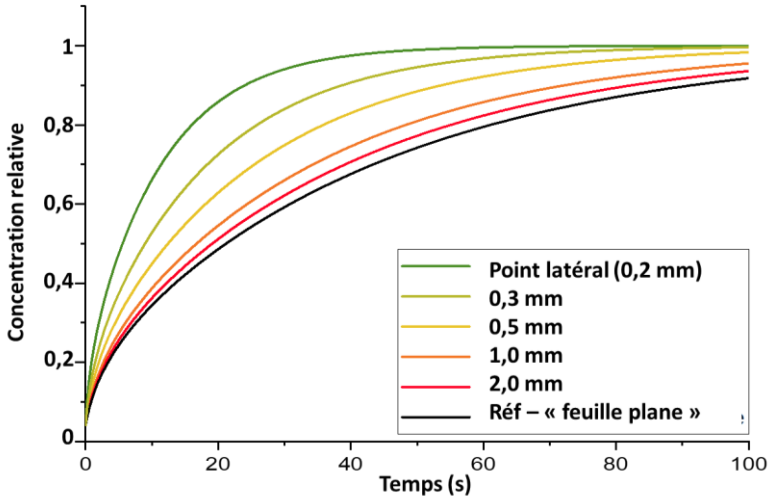


Figure II-14 : *Évolution de la concentration relative en fonction du temps pour différentes distances par rapport au bord pour un même coefficient de diffusion.*

Un coefficient correcteur géométrique est ainsi défini par $\gamma = {D_{bord}}/{D_{infini}}$. D_{bord} est le coefficient de diffusion équivalent calculé au bord de l'échantillon et D_{infini} est le coefficient de diffusion équivalent calculé pour un échantillon de référence de type « feuille plane infinie ». La valeur du coefficient correcteur dépend ainsi de la distance par rapport au bord où le coefficient "D_{bord}" est déterminé (**Figure II-15**). Il est important de noter que sur la gamme de coefficient de diffusion étudiée dans cette thèse (0,5-2×10^{-9} m².s^{-1}), le coefficient correcteur géométrique peut être considéré comme constant (**cf. Annexe 1 - Tableau A1**).

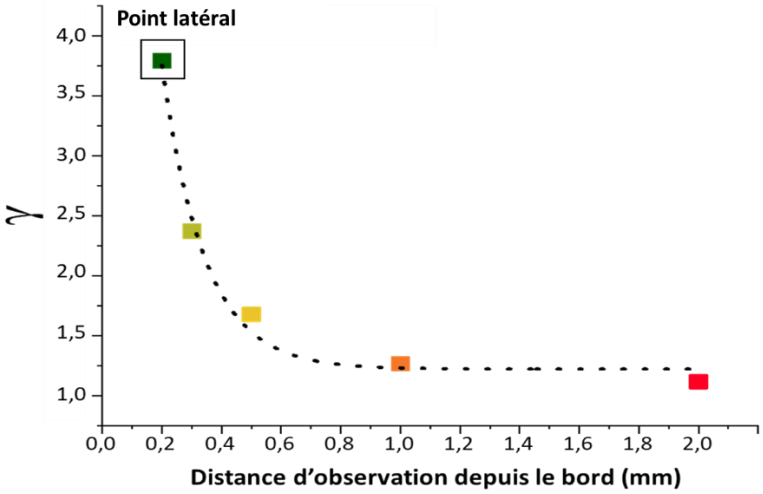


Figure II-15 : *Évolution du coefficient correcteur géométrique (γ) correspondant au rapport D_{bord} sur D_{infini} en fonction de la distance du point d'observation depuis le bord.*

Pour cette thèse, les mesures expérimentales servant au calcul du coefficient de diffusion ont été réalisées avec une profondeur de netteté de 0,2 mm (correspondant au « point latéral ») donc un coefficient correcteur de 3,8 sera appliqué.

II.5.3. Évaluation de la diffusion interfaciale du CO_2 dans les échantillons à interface unique

Les longueurs de diffusion du CO_2 aux interfaces entre l'encapsulant et les autres matériaux sont mesurées sur les différents échantillons de dimensions 5×2 cm², avec une feuille d'EVA prise en sandwich entre deux couches identiques soit de verre (type **E3**), soit de la face avant de la cellule (type **E2**), soit de la face arrière de la cellule (type **E2**), soit du backsheet (type **E2**) (cf. **Tableau II-2**). Pour chaque essai, les quatre types d'échantillons (verre/EVA/verre ; face avant de la cellule/EVA/face avant de la cellule; face arrière de la cellule/EVA/face arrière de la cellule; backsheet/EVA/backsheet) sont insérés dans l'autoclave. L'échantillon est extrait de l'autoclave en moins d'une minute dès que la pression atteint la pression atmosphérique. Cette étude comparative est réalisée pour une température de 75 °C et une pression de 150 bar.

La longueur de diffusion est révélée par le moussage provoqué par la dépressurisation rapide appliquée de manière identique à la fin de chaque expérience à une vitesse de 1,7 $bar.s^{-1}$. Cette longueur de diffusion (L en m) correspond à la distance entre le bord de la structure jusqu'au front de diffusion délimitée à l'aide des repères rouges sur la **Figure II-16**. Les mesures de longueur de diffusion sont réalisées à l'aide d'un pied à coulisse (incertitude à un trait de mesure : ± 0,02 mm). Au total, quatre mesures sont réalisées par échantillon. De plus, afin de s'assurer de la répétabilité, chaque point expérimental est triplé. La moyenne arithmétique et l'écart-type sont calculés à partir de l'ensemble de ces données.

Pour les échantillons de type verre/EVA/verre, l'évolution du front de diffusion au cours du temps est mesurée grâce à la transparence du verre, où les bulles sont facilement observables (**Figure II-16.a**). Pour les autres échantillons, des prélèvements par découpe transversale permettent de mesurer la longueur de diffusion apparente. La **Figure II-16.b** montre un exemple d'observations pour un échantillon backsheet/EVA/backsheet.

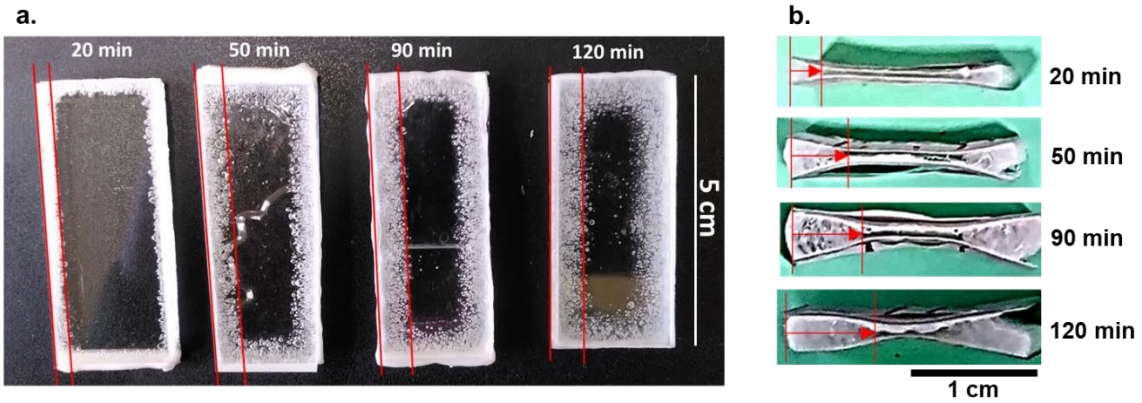


Figure II-16 : *Photographies montrant la progression du front de diffusion du CO_2 au cours du temps (20, 50, 90 et 120 min) pour un traitement à 150 bar et 75 °C dans des échantillons de* ***(a)*** *verre/EVA/verre et* ***(b)*** *backsheet/EVA/backsheet.*

En supposant une diffusion fickienne, le coefficient apparent de diffusion à l'interface (D_{int}) pour chacune des interfaces, indépendemment étudiées, est obtenue grâce à cette mesure de la longueur de diffusion [8] (**Figure II-16**):

$$L^2 = \alpha D_{int} t + b_0 \qquad \textbf{(Eq. II-8)}$$

où b_0 est une constante déterminée expérimentalement pour chaque interface **(Eq. II-8)**. Le coefficient α, dont la valeur a été fixée à 3, est un coefficient correcteur correspondant à la différence de longueur de diffusion entre le front de diffusion, ici le front de bulles, et la longueur pour laquelle le CO_2 a atteint sa concentration d'équilibre dans l'EVA. Sa valeur a été déterminée pour une structure verre/PMMA/verre par *Nikitin et al.* [8].

Grâce à l'utilisation de cette relation **(Eq. II-8)**, il est possible de comparer les coefficients de diffusion à l'interface (D_{int}) avec celui intrinsèque du CO_2 dans l'EVA (D). Il est également possible d'évaluer et de comparer l'influence spécifique de chacune des interfaces en contact avec l'EVA au sein d'un module PV sur la diffusivité du CO_2.

II.6. Étude du moussage de l'EVA (Chapitre 4)

Pour l'observation des bulles *in situ*, il est nécessaire d'utiliser une structure multicouche pour limiter la diffusion du CO_2 vers l'extérieur de l'EVA et reproduire les phénomènes mis en œuvre dans l'EVA au sein d'un module PV. Or, l'observation des bulles *in situ* dans des échantillons de type module PV n'est pas possible car ces derniers sont composés d'un verre qui diffuse et réfléchit la lumière ce qui dégrade la qualité des images. Par ailleurs, la découpe par fil diamanté de ce type d'échantillons génère un état de surface de l'EVA incompatible avec la détection de bulles à l'échelle microscopique. A contrario, les

échantillons backsheet/EVA/backsheet permettent d'obtenir un état de surface idéal adapté à cette visualisation. Les échantillons considérés pour l'observation de la formation et la croissance des bulles sont des échantillons de type **E2** (cf. **Tableau II-2**) de 5×1 cm² avec un empilement backsheet/EVA/backsheet où le backsheet est utilisé comme film barrière.

Pour l'étude de l'expansion générée par le moussage de l'EVA, des échantillons de modules PV de type **E4** (cf. **Tableau II-2**) de dimensions 2,5×1 cm² sont utilisés.

II.6.1. Montage optique

Les expériences de moussage sont réalisées à l'aide d'un dispositif d'éclairage frontal (**Figure II-8**). La source lumineuse est une lampe annulaire à diodes électroluminescentes (LED) vertes (Optoenginnering®, diamètre extérieur de 81 mm, cône d'éclairage de 60°), qui fournit un éclairage homogène et circulaire sur l'ensemble de l'échantillon. La caméra (CMOS, 5 méga pixels carrés de 3,5 µm de côté, Thorlabs®) est équipée de deux objectifs à fort grossissement adaptés aux besoins de l'expérience. Le choix de cette source verte permet d'améliorer le contraste des images car il correspond au maximum d'efficacité quantique du capteur. Le montage optique est ajusté de sorte à obtenir une profondeur de netteté adaptée, permettant de garder une netteté suffisante malgré les changements de propriétés du CO_2 qui apparaissent lors de la chute de pression induisant des variations locales de l'indice de réfraction. Pour les mesures microscopiques effectuées pendant la phase de formation des bulles, un objectif à fort grossissement (grossissement de 0,6 µm/pixel, Kyowa Optical Co®) est utilisé (**Figure II-17**). Pour les observations macroscopiques effectuées pendant la phase d'expansion, un objectif « macroscopique » sans distorsion (grossissement de 9,8 µm/pixel, Optoengineering®) est plus adapté.

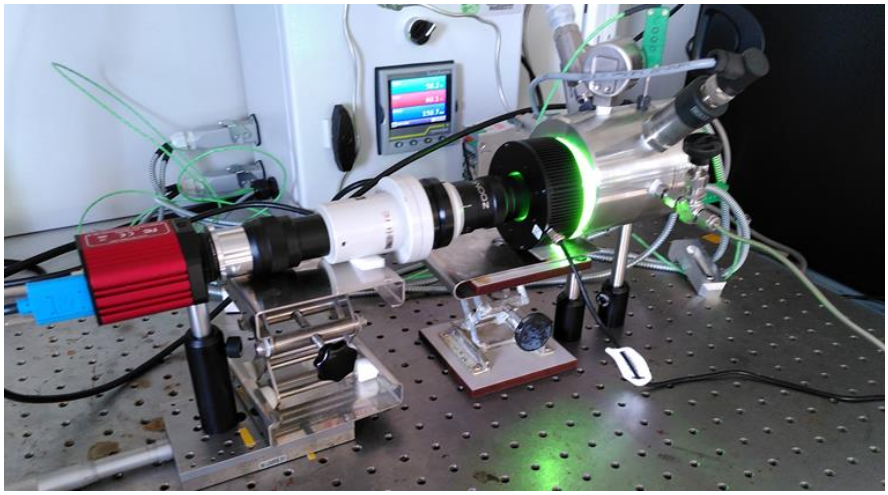


Figure II-17 : M*ontage optique utilisé pour l'observation des bulles.*

II.6.2. L'expérimentation

Les échantillons sont maintenus dans l'autoclave grâce à un porte-échantillon et positionnés en contact avec la fenêtre d'observation, comme présenté **Figure II-7 .b**, afin de limiter la présence de fluide entre le matériau et la paroi qui perturbe la qualité de l'acquisition. Pour chaque expérimentation de moussage, un palier de 3 h à la pression et à la température opératoires désirées est réalisé. Ce plateau permet de garantir l'absorption à l'équilibre dans l'ensemble de l'échantillon avant dépressurisation. L'autoclave est isolé du circuit en amont avant l'ouverture de la vanne de sortie.

Afin de s'assurer de l'homogénéité des résultats, les rampes de dépressurisation des essais réalisés sur l'autoclave de visualisation sont ajustées afin de reproduire celles obtenues sur le pilote (cf. §II.7.1) **(Figure II-18)** à l'aide d'une vanne à boisseau sphérique couplée à une vanne micrométrique. La vitesse de dépressurisation (bar·s^{-1}) est calculée linéairement (**Eq. II-9**).

$$Vitesse\ de\ dépressurisation = \frac{P_{op} - P_{atm}}{t_{dep}} \qquad \textbf{(Eq. II-9)}$$

où P_{op} (bar) est la pression opératoire, P_{atm} (1,013 bar), la pression atmosphérique, et t_{dep}(s) la durée totale de dépressurisation permettant d'atteindre P_{atm}.

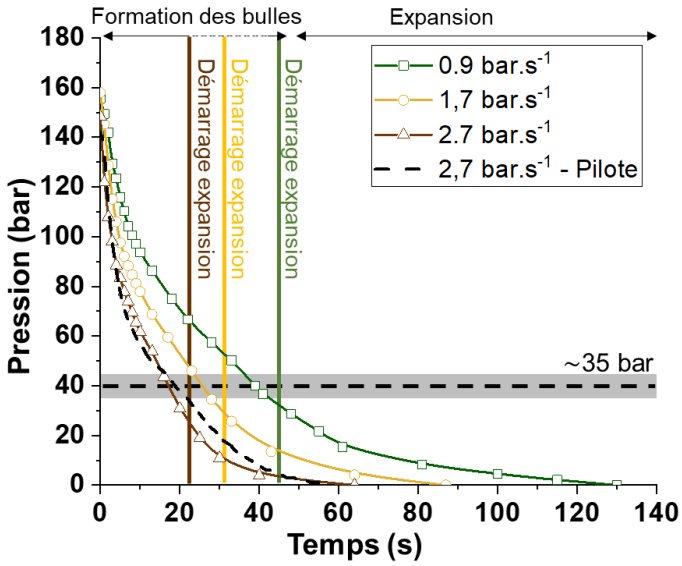


Figure II-18 : *Rampes de dépressurisation utilisées pour le moussage de l'EVA à 75 °C à partir d'une pression opératoire de 150 bar avec des vitesses de dépressurisation de 0,9; 1,7 et 2,7 bar·s^{-1}.*

Les paramètres influençant le moussage sont étudiés à partir des conditions nominales (150 bar ; 75 °C et 1,7 bar.s^{-1}) puis en faisant varier une seule condition opératoire à la fois comme précisé dans le **Tableau II-3.**

Tableau II-3 : *Valeurs et combinaisons de paramètres utilisées pour les expériences de délamination en milieu CO_2-SC.*

Paramètre étudié	Erreur de mesure	Gamme de mesure	Paramètre fixé
Température	$\pm$ 0,5 °C	60–90 °C	150 bar; 1,7 bar·s^{-1}
Pression	± 2 bar	100–200 bar	75 °C; 1,7 bar·s^{-1}
Vitesse de dépressurisation	± 0,2 bar·s^{-1}	0,9–2,7 bar·s^{-1}	75 °C; 150 bar

L'évolution de la taille des bulles lors des phases de nucléation/croissance dans l'encapsulant (période temporelle correspondant à la **Figure II-19.a-b**) est suivie jusqu'au démarrage de l'expansion se produisant à la pression d'environ 35 bar quel que soit l'essai réalisé. Dans le cas de l'étude de l'expansion et des déformations générées, les échantillons de modules PV sont positionnés horizontalement avec le verre au contact du support d'échantillon (**Figure II-19.c**) pour limiter la contrainte liée à son poids sur l'échantillon qui peut impacter les déformations observées. Les couches d'encapsulant, prises en sandwich dans les échantillons de modules PV, moussées par du CO_2- SC se déforment en forme de « banane », avec une courbure parabolique telle que décrite sur la **Figure II-19.d**. L'apparition des bulles vient blanchir l'EVA ce qui facilite l'observation des couches qui en sont constituées et le suivi des déformations par traitement d'image. De plus, afin d'accentuer ce contraste et de faciliter ce dernier, le backsheet et le verre sont colorés en noir pour ces essais. Les déformations induites lors de la phase de moussage s'effectuent dans les deux dimensions du plan d'observation.

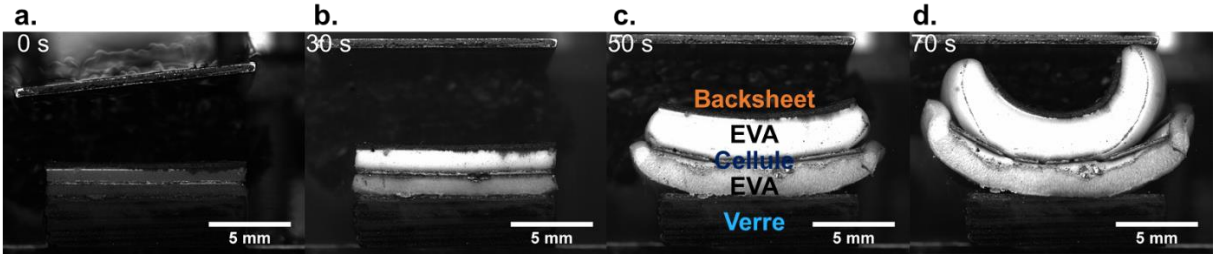


Figure II-19 : *Exemple d'une séquence d'images (9,8 µm/pixel) des déformations de l'EVA dans un échantillon de module PV pendant le moussage par CO_2-SC à 75 °C, 200 bar et une vitesse de dépressurisation de 1,7 bar·s^{-1} après **(a)** 0 s, **(b)** 30 s, **(c)** 50 s et **(d)** 70 s.*

II.6.3. Mesure de la taille et de la densité des bulles

À partir des images de bulles (**Figure II-20.a**), il est possible de mesurer et d'extraire différentes données sur les bulles au cours du temps de dépressurisation (en secondes) grâce au processus de traitement d'image (en utilisant le plug-in Image J® "Analyze particles"). Ce protocole est basé sur les étapes principales suivantes: binarisation (**Figure II-20.b**), segmentation, étiquetage et extraction de la zone projetée (**Figure II-20.c**).

Figure II-20 : *Étapes du traitement d'image pendant les expériences de moussage d'un laminat avec un empilement backsheet/EVA/backsheet :* ***(a)*** *image brute,* ***(b)*** *image après binarisation et* ***(c)*** *extraction des contours des bulles.*

Contrairement à la méthode mise en place lors de l'étude d'absorption du CO_2 dans l'EVA (cf. §II.5.1.3), une binarisation classique utilisant un seuil automatique des niveaux de gris n'a pas pu être utilisée en raison du fort changement de luminosité des images pendant la dépressurisation. Contrairement à l'étude d'absorption du CO_2, les images sont binarisées une par une avec un seuil adapté pour s'assurer que le contour des bulles reste bien défini (**Figure II-20**). Ce traitement « manuel » a imposé de réduire le nombre d'images analysées au sein de chaque séquence.

Le rayon équivalent bidimensionnel (µm) des bulles est calculé en considérant que la bulle est une sphère pour laquelle sa surface projetée (µm²) est détectée **(Eq. II-10).**

$$Rayon\ (\mu m) = \sqrt{\frac{Surface\ projetée\ de\ la\ bulle\ (\mu m^2)}{\pi}} \qquad \textbf{(Eq. II-10)}$$

La moyenne arithmétique, la médiane et l'écart interquartile des rayons des bulles sont ainsi déterminés grâce à un traitement statistique des mesures. L'écart-interquartile est représenté sous la forme de barres d'erreurs sur les graphiques. Les premiers points représentés sur les graphiques correspondent aux mesures réalisées lorsque la nucléation est terminée, c'est-à-dire lorsque la densité de bulles a atteint son maximum (N_{max}). Celle-ci est calculée dans les images à partir de l'expression suivante **(Eq. II-11).**

$$Densité\ de\ bulles\ (m^{-3}) = \frac{Nombre\ de\ bulles\ détectées}{Volume\ d'encapsulant\ (m^3)} \qquad \textbf{(Eq. II-11)}$$

où le volume d'encapsulant est calculé comme le produit entre la surface observée et la profondeur de netteté. Pour notre configuration expérimentale, la profondeur de netteté est de 0,2 mm.

II.6.4. Mesure des déformations

Les déformations des couches d'encapsulant sont évaluées par le traitement d'une série d'images enregistrées pendant le processus de moussage (**Figure II-19**). Le diamètre maximal de Feret (FDmax) et la surface des couches sont obtenus à partir des images binarisées (**Figure II-21.b**). La surface considérée était celle des couches d'encapsulant en contact avec la fenêtre de visualisation (**Figure II-21.c**).

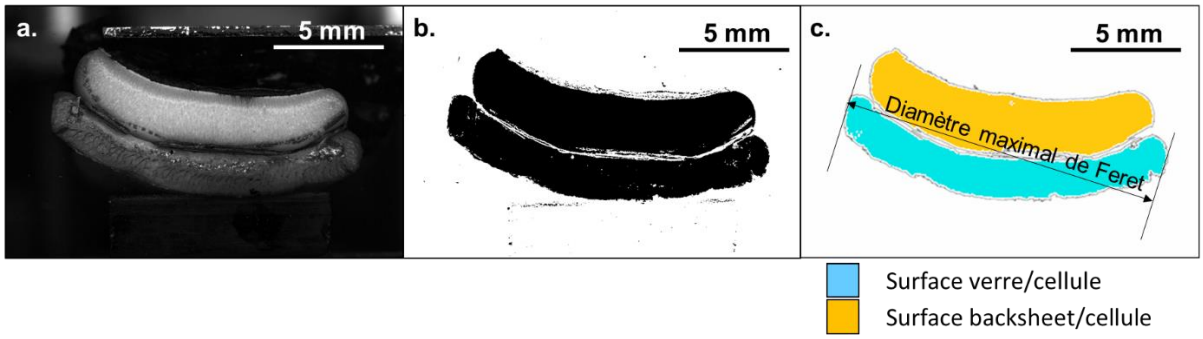


Figure II-21 : *Image **(a)** brute, **(b)** binarisée et **(c)** entièrement traitée des couches d'EVA dans un module PV pendant le moussage par CO_2-SC. Dans la partie (c), la couche d'EVA entre le verre et la surface de la cellule est colorée en bleu et celle entre la cellule et le backsheet est colorée en orange.*

L'incertitude (reportée sous forme de barres d'erreur sur les graphiques) sur les mesures de déformations est estimée à 10 % grâce à trois mesures de répétabilité réalisées pour un même point expérimental (75 °C, 150 bar et 1,7 bar.s^{-1}).

II.6.4.1.1 Expansion surfacique

L'expansion surfacique (%) est calculée comme l'augmentation relative de la surface (S) à l'instant t de l'expérience de moussage **(Eq. *II-12*)**.

$$\text{Expansion surfacique } (\%) = \frac{S_{t=0} - S_t}{S_{t=0}} \times 100 \qquad \textbf{(Eq. II-12)}$$

II.6.4.1.2 Expansion Longitudinale

L'expansion longitudinale au temps t est définie comme l'augmentation relative du diamètre maximal de Feret (FD) de la couche d'encapsulant **(Eq. *II-13*)**.

$$\text{Expansion longitudinale } (\%) = \frac{FD_t - FD_{t=0}}{FD_{t=0}} \times 100 \qquad \textbf{(Eq. II-13)}$$

II.6.4.1.3 Courbure

La courbure générée par l'expansion de l'encapsulant en contact avec les autres couches est mesurée à l'aide d'un algorithme de traitement d'image développé spécifiquement pour cette étude (**Figure II-22**). Les images brutes sont d'abord binarisées avec un seuil de contraste pour extraire uniquement la zone projetée des couches d'encapsulant (**Figure II-22.b**). La couche inférieure et la couche supérieure d'EVA sont isolées afin d'être analysées séparément (**Figure II-22.c**). Tous les vides présents dans les zones d'intérêt, générés par la binarisation, sont remplis numériquement et les bords sont lissés en appliquant une ouverture morphologique avec un élément structurant en forme de disque. Les coordonnées cartésiennes des bords supérieurs et inférieurs sont ensuite ajustées par une parabole (**Figure II-22.c**) ($y=Ax^2+Bx+C$), choisie pour tenir compte des premières étapes du processus d'expansion où les profils sont presque parallèles à l'axe horizontal des images et sont donc difficiles à ajuster avec un cercle. Le coefficient de courbure A (en $pixel^{-1}$) est converti en m^{-1} à l'aide du facteur de conversion (9,8 µm par pixel) déterminé en utilisant une référence de longueur interne (la même pour toutes les expériences).

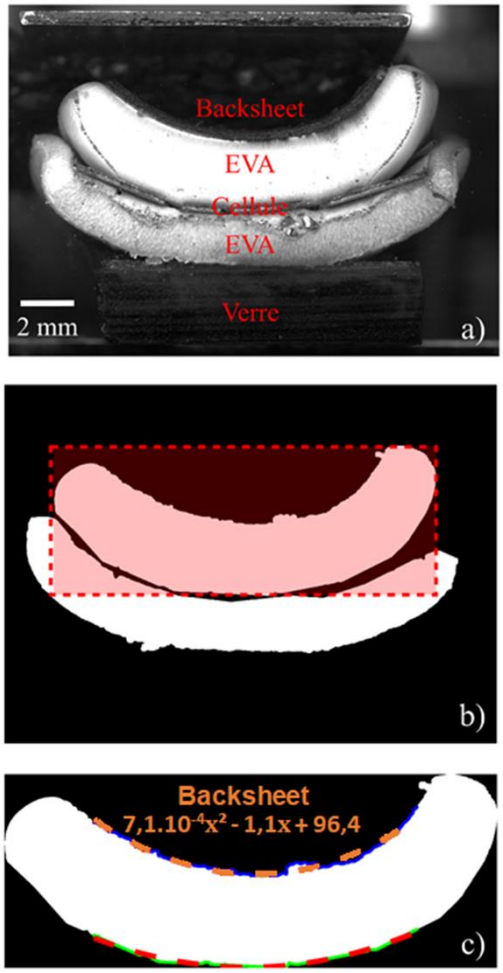


Figure II-22 : *Différentes étapes de l'algorithme de traitement d'image utilisé pour déterminer la courbure parabolique des deux bords des couches d'EVA dans les échantillons de modules PV pendant les expériences de moussage:* ***(a)*** *l'image brute,* ***(b)*** *après binarisation et* ***(c)*** *après sélection de la couche d'EVA à l'interface EVA/backsheet.*

II.7. Étude de la séparation à l'échelle pilote (Chapitre 5)

II.7.1. Description du pilote

Pour étudier la séparation aux différentes interfaces d'un module PV engendré par le procédé de délamination en milieu CO_2-SC, un pilote (Matcos 4&5, Separex®) (**Figure II-23**) équipé d'un autoclave de 12 litres est utilisé. Celui-ci possède un diamètre interne de 190 mm (**Figure II-23.b**). Son volume utile permet de traiter des échantillons avec des dimensions de 12 × 12 cm² positionnés verticalement.

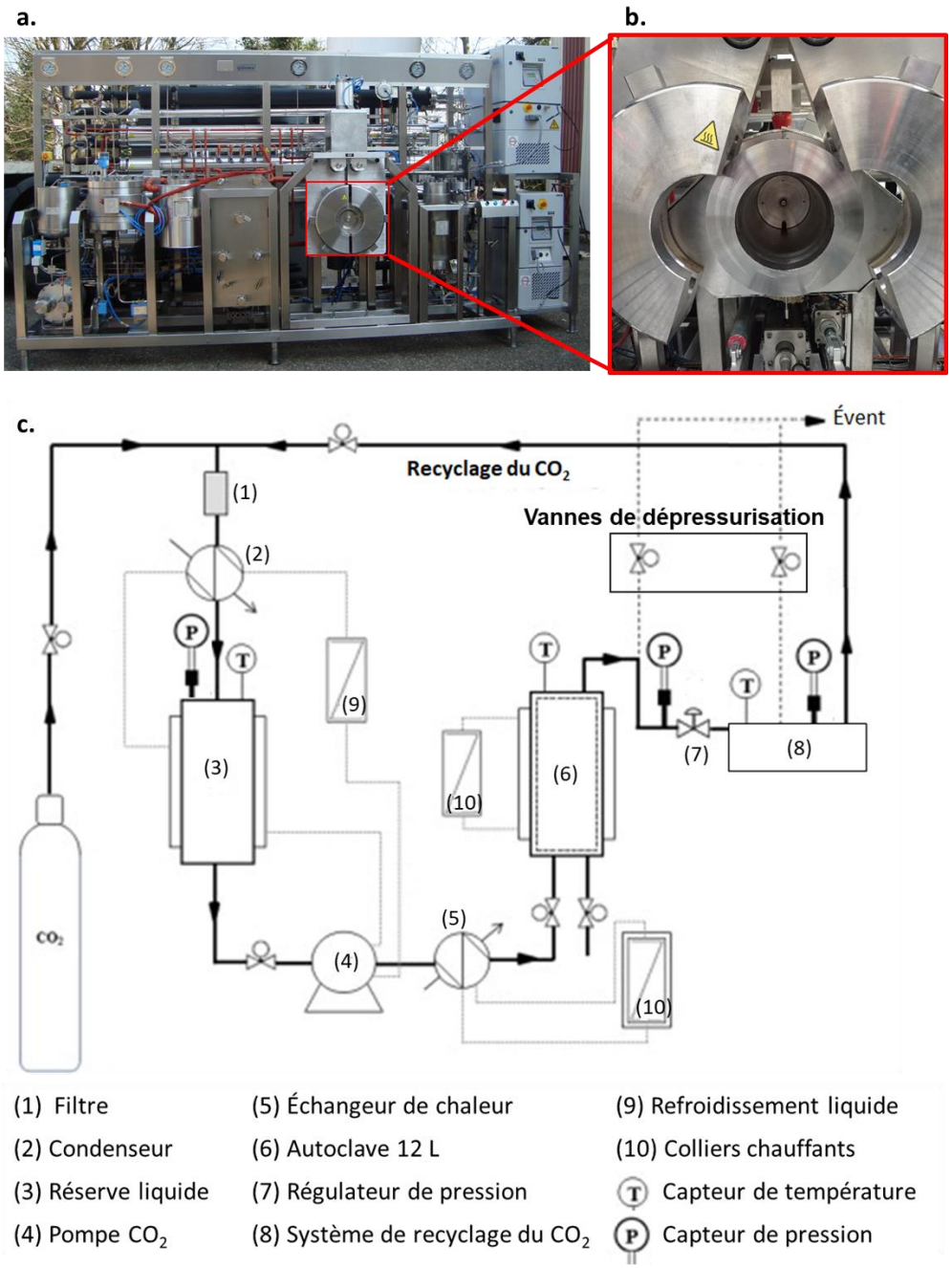


Figure II-23 : ***(a)*** *Photographie d'ensemble du pilote composé* ***(b)*** *de l'autoclave.* ***(c)*** *Diagramme de flux du pilote.*

Une réserve de CO_2 alimente une pompe haute pression à un débit régulé de 100 kg.h^{-1} de CO_2 liquide à une pression de refoulement de 700 bar maximum. En aval de la pompe haute pression, le CO_2 liquide est porté à la température opératoire par un échangeur supercritique tubulaire (température maximale de fonctionnement de 200 °C). La température est contrôlée grâce à des thermocouples de type K (incertitude de mesure ± 0,1 °C) et ajustée grâce à des moyens de chauffe thermorégulés d'une puissance de 8 kW situés à la périphérie de l'autoclave. La pression est mesurée grâce à des capteurs de pression (± 1 bar) et ajustée grâce à un

régulateur de pression pneumatique situé en aval de l'autoclave. L'ensemble (**Figure II-23.c**) est contrôlé grâce à un logiciel de pilotage permettant d'ajuster et d'enregistrer les paramètres opératoires depuis un ordinateur.

Ce dispositif est inertiel et nécessite une phase de mise en route de l'équipement avant la réalisation des essais. Cette phase de préparation permet la chauffe et l'homogénéisation de la température du pilote. Afin d'évaluer l'homogénéité de la température au niveau de l'autoclave, différents thermocouples sont positionnés ; en amont, à l'intérieur et en aval de l'autoclave. Le chargement des échantillons et le lancement de l'essai sont réalisés dès atteinte de la température opératoire (à l'incertitude près).

Le système de dépressurisation utilisé lors des essais de séparation est constitué de deux vannes à pointeau manuelle. Ce système de dépressurisation n'est pas adapté pour ces essais de séparation car il ne permet pas d'assurer des vitesses de dépressurisation supérieures à 1 $bar.s^{-1}$ nécessaires à la délamination en milieu CO_2-SC. La modification du pilote étant complexe, une alternative permettant d'augmenter la vitesse de dépressurisation a été mise en œuvre en réduisant le volume utile de l'autoclave. Pour ce faire, des disques pleins en polyéthylène haute-densité d'un diamètre de 18 mm et d'une épaisseur de 50 mm sont insérés dans l'autoclave. L'ajustement du nombre de disques permet d'adapter le volume utile et ainsi la vitesse de dépressurisation. Ainsi, une vitesse moyenne de 0,9 $bar.s^{-1}$ correspond à 0 disque inséré (volume utile de 12 L); 1,7 $bar.s^{-1}$ à 6 disques (volume utile de 5,8 L) et 2,7 $bar.s^{-1}$ à 8 disques (volume utile de 3,7 L).

II.7.2. Mesure de la perte d'adhérence par pelage à 180°

Afin de quantifier l'adhérence aux niveaux des interfaces, des essais de pelage à 180° sont réalisés à l'aide d'un banc de traction universel (S6800, Instron®) (**Figure II-24.a**). La force appliquée (en N) est convertie en $N{\cdot}mm^{-1}$ en la divisant par la largeur de la bande de pelage (10 mm). La force d'adhérence des surfaces en contact avec les couches d'EVA (verre, face avant de la cellule, face arrière de la cellule et backsheet) dans les échantillons de modules PV est mesurée de cette manière avant et après le traitement par CO_2- SC. La méthode est mise en œuvre en suivant les recommandations de la norme AFNOR NF EN ISO 8510-2 [9]. Les différences notables par rapport à cette norme sont les dimensions de collage de chaque bras de pelage (10 mm × 100 mm au lieu de 25 mm × 150 mm). La vitesse de pelage est de 50 $mm.min^{-1}$.

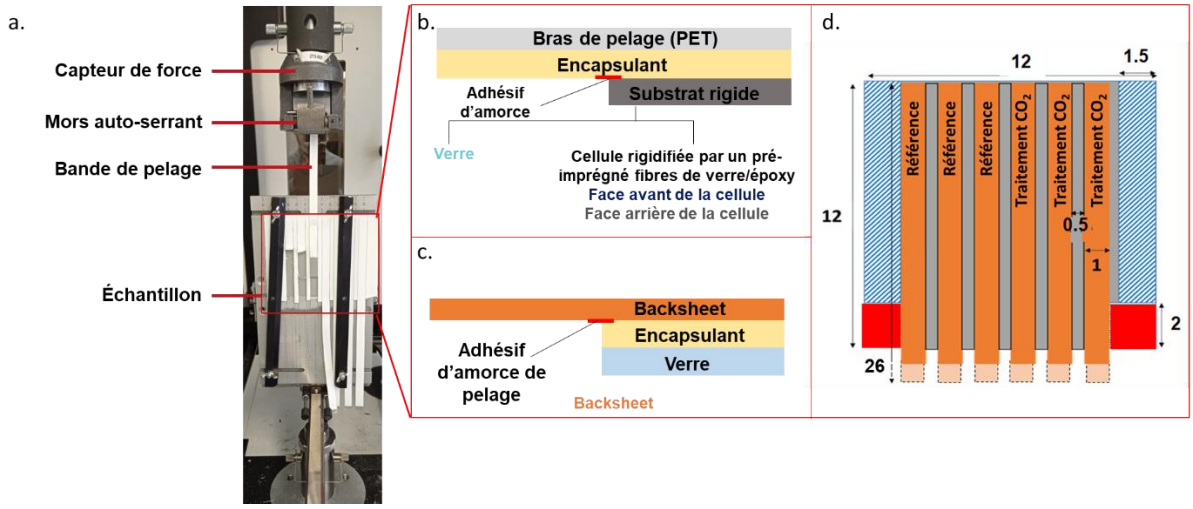


Figure II-24 : ***(a)*** *Photographie du banc de traction universel réglé pour effectuer un essai de pelage à 180° avec un échantillon de module PV.* ***(b)*** *Diagramme en coupe transversale de la structure des couches des échantillons de verre, de la face avant des cellules et de la face arrière des cellules.* ***(c)*** *Diagramme en coupe transversale de la structure des couches des échantillons de backsheet.* ***(d)*** *Vue de dessus d'une série d'éprouvettes de test de pelage à 180° (dimensions en cm).*

Les échantillons pour les essais de pelage sont préparés selon un protocole spécifique pour permettre d'étudier séparément chacune des interfaces. Cette préparation consiste à empiler et laminer les différentes couches constitutives des échantillons, à savoir le substrat rigide, l'encapsulant et le bras de pelage (**Figure II-24.b-c**). Les échantillons ont un substrat rigide (12×12 cm²) adapté à l'autoclave du pilote. Un adhésif d'amorce de pelage est positionné entre l'EVA et l'interface d'étude. Celui-ci empêche l'adhérence entre l'encapsulant et la surface du matériau à étudier sur une longueur de 20 mm (**Figure II-24.d).** Le substrat est une plaque de verre pour l'étude de l'interface verre/EVA (**Figure II-24.b)** et backsheet/EVA (**Figure II-24.c**), tandis que pour mesurer la force de pelage aux interfaces de la cellule, le substrat est une cellule rigidifiée à l'aide d'un pré-imprégné fibres de verre/époxy. Le bras de pelage, de dimensions 26×12 cm², est une couche de backsheet pour l'étude de l'interface EVA/backsheet (**Figure II-24.c**) et une couche de PET pour l'étude des autres interfaces (**Figure II-24.b**). Les échantillons sont constitués de six bandes de 10 mm de large espacées de 5 mm. Trois éprouvettes de référence sont pelés avant le traitement CO_2-SC et trois éprouvettes après le traitement (**Figure II-24.d**). La **Figure II-25** montre des résultats de force de pelage de trois éprouvettes mesurées avant traitement (rouge) et de trois après traitement (noir).

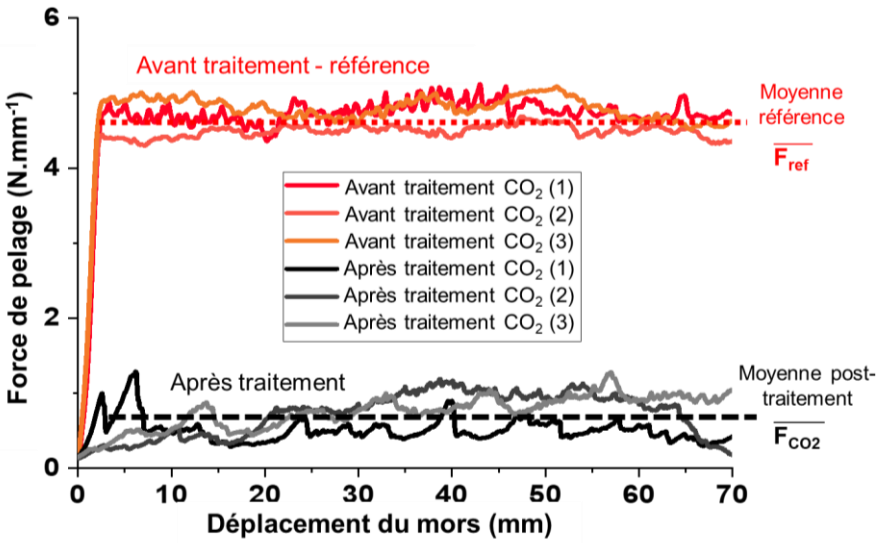


Figure II-25 : *Exemple d'essais de pelage à 180° : force de pelage en fonction du déplacement du mors pour l'interface backsheet/EVA avant et après traitement par CO_2-SC.*

La perte relative d'adhérence après le traitement au CO_2-SC est calculée à partir de la relation **(Eq. II-14)**.

$$\text{Perte d'adhérence (\%)} = \frac{\overline{F_{REF}} - \overline{F_{CO2}}}{\overline{F_{REF}}} \times 100 \qquad \textbf{(Eq. II-14)}$$

où $\overline{F_{REF}}$ est la force de pelage de référence (en rouge sur la **Figure II-25**) correspondante à la moyenne des mesures effectuées avant traitement CO_2 et $\overline{F_{CO2}}$ est la force de pelage (en noir sur la **Figure II-25**) moyenne mesurée après traitement CO_2.

Les moyennes arithmétiques et les incertitudes avant traitement sont établies à partir de sept échantillons soit 21 mesures de pelages (3 bandes × 7 échantillons). Les forces de pelage de référence pour le verre, la face avant de la cellule, la face arrière de la cellule et le backsheet en interface avec l'EVA sont respectivement de 12,8 ± 0,7 ; 6,6 ± 0,3 ; 0,8 ± 0,2 et 4,6 ± 0,6 N·mm^{-1}. Après avoir pelé les trois éprouvettes de référence de chacun des quatre échantillons (un par interface étudiée), ceux-ci sont placés dans l'autoclave du pilote. Les échantillons sont mis en contact avec le CO_2-SC pendant 6 heures avant dépressurisation pour assurer l'atteinte de l'équilibre d'absorption du CO_2 dans l'EVA et une bonne homogénéité des températures dans l'autoclave. Pour ces expériences, le temps de mise en contact est nettement supérieur au temps d'équilibre nécessaire afin de limiter l'influence des écarts de température en différents points de l'autoclave existant durant les deux premières heures d'expérience. Les moyennes arithmétiques et les incertitudes après traitement sont établies à partir des trois bandes de pelage composant chacun des échantillons.

II.8. Références

[1] A. Dartiguelongue, A. Leybros, A. Grandjean, Solubility and solution enthalpy of a cesium-selective calixarene in supercritical carbon dioxide, Journal of Supercritical Fluids. 125 (2017) 42–49. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.01.017.

[2] E. Huang, X. Liao, C. Zhao, C.B. Park, Q. Yang, G. Li, Effect of Unexpected CO_2's Phase Transition on the High-Pressure Differential Scanning Calorimetry Performance of Various Polymers, ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 4 (2016) 1810–1818. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00008.

[3] J.R. Royer, J.M. DeSimone, S.A. Khan, Carbon dioxide-induced swelling of poly(dimethylsiloxane), Macromolecules. 32 (1999) 8965–8973. https://doi.org/10.1021/ma9904518.

[4] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Second Edition, Brunel University Uxbridge, 1975.

[5] E. Kiran, J.A. Sarver, J.C. Hassler, Solubility and Diffusivity of CO_2 and N_2 in Polymers and Polymer Swelling, Glass Transition, Melting, and Crystallization at High Pressure. A Critical Review and Perspectives on Experimental Methods, Data, and Modeling, The Journal of Supercritical Fluids. (2021) 105378. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105378.

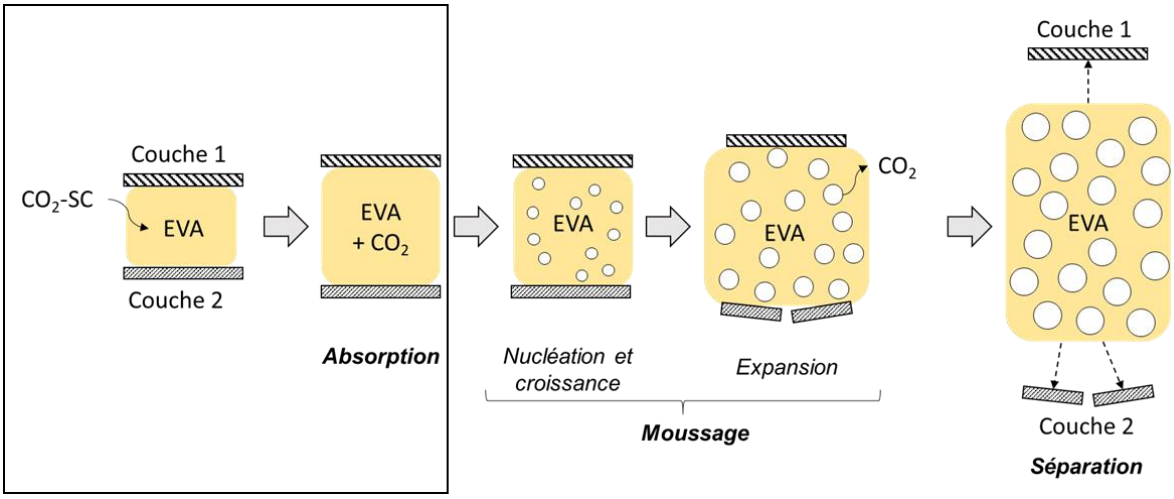
[6] O.C. Zienkiewicz, R.L. Taylor, P. Nithiarasu, The Finite Element Method for Fluid Dynamics, 6th ed., Elsevier, 2005.

[7] A.C. Hindmarsh, P.N. Brown, K.E. Grant, S.L. Lee, D.E. Shumaker, R. Serban, C.S. Woodward, SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers, ACM Trans. Math. Softw. 31 (2005) 363–396. https://doi.org/10.1145/1089014.1089020.

[8] L.N. Nikitin, M.O. Gallyamov, R.A. Vinokur, A.Y. Nikolaec, E.E. Said-Galiyev, A.R. Khokhlov, H.T. Jespersen, K. Schaumburg, Swelling and impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide, The Journal of Supercritical Fluids. 26 (2003) 263–273. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00183-3.

[9] AFNOR, Adhésifs - Essai de pelage pour un assemblage collé flexible-sur-rigide - Partie 2 : pelage à 180 degrés, (2011).

III. **Chapitre 3.** *L'absorption du CO_2 dans l'EVA au sein d'un module photovoltaïque.*



Plan du chapitre

III. **Chapitre 3.** *L'absorption du CO_2 dans l'EVA au sein d'un module photovoltaïque.* 109
III.1. Introduction 112
III.2. Influence du CO_2 sur le domaine de fusion de l'EVA 113
III.3. Détermination de la solubilité du CO_2 dans l'EVA 115
III.3.1. L'équation d'état de Sanchez-Lacombe 115
III.3.2. Ajustement de l'équation d'état de Sanchez-Lacombe par suivi de gonflement 119
III.3.3. Estimation de la solubilité du CO_2 dans l'EVA 121
III.4. Évaluation du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA 122
III.4.1. Évolution de la cinétique de gonflement de l'EVA en fonction de la pression 122
III.4.2. Évolution de la cinétique de gonflement de l'EVA en fonction de la température 123
III.4.3. Influence des paramètres opératoires sur le coefficient de diffusion 124
III.5. L'influence de la structure multicouche d'un module PV sur l'absorption du CO_2 128
III.5.1. Influence des interfaces sur la diffusivité 128
III.5.2. Étude de l'absorption sur un module PV 131
III.6. Estimation du temps de traitement d'un module PV de taille réelle 134
III.7. Conclusion 135
III.8. Références 137

III.1. Introduction

Le procédé de délamination CO_2-SC des panneaux photovoltaïques, décrit précédemment dans ce manuscrit (cf. Figure 3, Introduction Générale), est composé de trois étapes, l'absorption du CO_2 dans la matrice polymère encapsulante, le moussage du polymère et enfin la séparation, à l'interface de chacune des couches, induite par le moussage. Ce chapitre s'intéresse à la première d'entre elles. Une partie des résultats présentés ici a été publiée dans l'article « *CO_2 absorption into a polymer within a multilayer structure: The case of poly(ethylene-co-vinyl acetate) in photovoltaic modules* » dans la revue « *Journal of Supercritical Fluids* » [1].

Il a été rappelé, dans le Chapitre 1 (cf. §I.3), consacré à l'état de l'art que l'absorption dans un polymère peut être influencée par l'état physique du polymère. Il convient donc d'étudier l'influence du milieu CO_2 SC sur le domaine de fusion de l'EVA, en préalable à l'étude de l'absorption (cf. §III.2).

L'absorption peut être caractérisée par deux grandeurs. D'une part, la solubilité décrit l'équilibre de phase CO_2/EVA d'un point de vue thermodynamique. D'autre part le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA permet d'évaluer la cinétique d'absorption du fluide dans le polymère. La connaissance de la solubilité du CO_2 absorbée dans l'EVA en fonction des paramètres opératoires (pression, température) est nécessaire pour la compréhension du moussage faisant suite à l'absorption. Le coefficient de diffusion permettra d'estimer la durée de mise en contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'absorption du CO_2 dans l'EVA, donc la solubilité, dans tout le volume de l'échantillon.

Ainsi, afin de déterminer ces deux grandeurs caractéristiques de l'absorption sur des échantillons d'EVA, une méthode originale de suivi *in situ* du gonflement du polymère a été développée puis mise en œuvre grâce au couplage d'un autoclave de visualisation haute-pression à un montage optique (cf. Chapitre 2 §II.5.1-2). Les prédictions de solubilisation établies par l'équation d'état de Sanchez-Lacombe corrélées aux mesures expérimentales de gonflement à l'équilibre (cf. §III.3) ainsi que les mesures de coefficient de diffusion à partir de la cinétique de gonflement (cf. §III.4) seront détaillées.

La structure multicouche du module PV étant composée de différentes interfaces en contact avec l'EVA, la nature de ces dernières peut influencer l'absorption du CO_2 de par l'existence d'hétérogénéités favorables ou limitantes à la pénétration du CO_2. Cet aspect sera ainsi traité en étudiant l'influence spécifique de chaque interface séparément et également du module PV complet sur l'absorption du CO_2 dans l'EVA (cf. §III.5). Enfin, l'ensemble de ces

résultats permettront d'extrapoler le temps de traitement et les paramètres opératoires procédé nécessaires à la mise en application d'une phase d'absorption suffisante pour le traitement de délamination en milieu CO_2-SC de modules PV en fin de vie de taille réelle (dimensions standards de 1×1,6 m²) (cf. §III.6).

III.2. Influence du CO_2 sur le domaine de fusion de l'EVA

Comme décrit Chapitre 1 (cf. §I.1.1.2), l'EVA utilisé pour les applications solaires est réticulé et semi-cristallin. La présence d'une phase cristalline, supposée en première approximation être imperméable au CO_2, peut modifier l'absorption du fluide dans le polymère [2–5]. Il a été montré que la présence de CO_2 peut abaisser la température de fusion des polymères [6,7]. Pour évaluer la variation du domaine de fusion de l'EVA en milieu CO_2, des mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour différentes conditions de pression ont été réalisées. Ces mesures de l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température ou diagrammes DSC permettent d'identifier le début de la fusion, le pic de fusion et la fin de la fusion comme décrit **Figure III-1**.

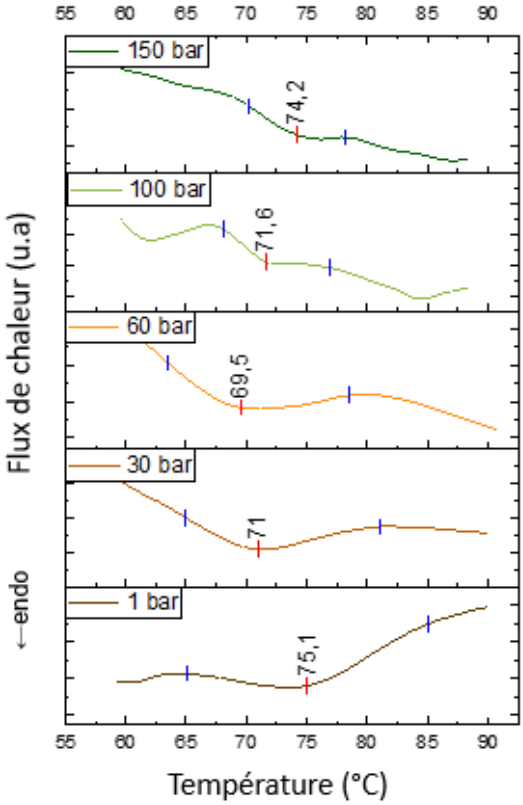


Figure III-1: *Diagrammes DSC mesurés pour la zone de fusion de l'EVA représentant l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour différentes pressions (1, 30, 60, 100 et 150 bar).*

Il est important de noter que, plus la pression opératoire est élevée (à partir de 100 bar) plus l'identification des pics est délicate car ces derniers sont moins prononcés (**Figure III-1**). La mesure à 200 bar n'a même pas pu être exploitée. Le pic de fusion de l'EVA, qui est de 75 °C à pression atmosphérique, se déplace vers des températures légèrement plus basses en présence de CO_2 (variation entre 1 °C et 5 °C). Le domaine de fusion est réduit. Pour des pressions supérieures à 60 bar, la température à laquelle la fusion démarre est légèrement augmentée, de 65 à 70 °C, tandis que la température à laquelle elle s'arrête diminue d'environ 7 °C (de 85 °C à 78 °C). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur des échantillons d'EVA- 25 par *Sarver et al.* mettant en évidence une faible influence du CO_2 sur la fusion de l'EVA [8]. À partir de ces mesures, il est possible de tracer le diagramme de phase de l'EVA-28 utilisé en fonction de la pression et de la température d'étude (**Figure III-2**).

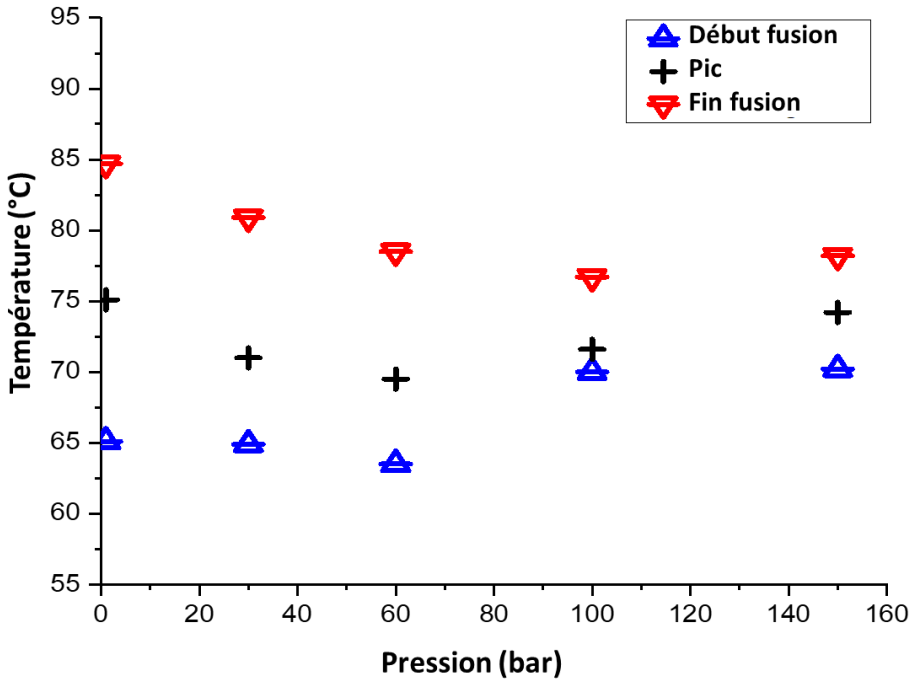


Figure III-2: *Diagramme de phase de l'EVA-28 sous pression de CO_2 issu des mesures de DSC*

Ces résultats mettent en avant que l'EVA n'a pas commencé à fondre en dessous de 68°C, en présence de CO_2, à des pressions supérieures à 60 bar , c'est à dire qu'il conserve son degré de cristallinité initial (X_C=0,17) (cf. Chapitre 1 §I.1.1.2) [9]. Au-dessus de 78 °C, il peut être considéré comme amorphe (X_C=0). Entre les deux, les phases cristallines sont partiellement fondues. Cela implique un degré de cristallinité intermédiaire. Par conséquent, pour étudier l'influence de l'état physique sur chacune des étapes du procédé de délamination CO_2-SC, nous

allons nous intéresser à trois conditions de température, l'une en–dessous de la plage de fusion (60 °C), l'une au milieu de celle-ci (75 °C) et enfin la dernière au-dessus (90 °C).

III.3. Détermination de la solubilité du CO_2 dans l'EVA

Pour être en mesure de modéliser la solubilité du CO_2 dans l'EVA pour la plage de température étudiée (60-90 °C), l'équation d'état de Sanchez-Lacombe (SL-EoS) a été utilisée. Celle-ci a été modifiée pour être adaptée à l'étude de l'EVA, qui est un polymère semi-cristallin et réticulé, et ajustée grâce à des mesures de gonflement à l'équilibre (cf. Chapitre 2 §II.5.1).

III.3.1. L'équation d'état de Sanchez-Lacombe

III.3.1.1 Application à un corps pur

La SL-EoS **(Eq. III-1)** [10] permet de calculer l'état d'équilibre d'un corps pur à partir de la pression et de la température en utilisant trois paramètres intrinsèques du polymère et aucun paramètre libre. La SL-EoS est valable pour les polymères liquides de masse molaire élevée (supérieure à 8 kg mol^{-1}) dont la solubilité dans le fluide peut être supposée nulle. L'EVA-28 utilisé dans cette étude a une masse molaire de 35 kg.mol^{-1} [9]. De plus, cette hypothèse de non solubilité de l'EVA dans le CO_2 a été vérifiée expérimentalement pour notre polymère car aucune perte de masse n'a été observée. Enfin, cette EoS est également valable pour les polymères amorphes solides lorsque la température de travail est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) [11].

$$\widehat{\rho_i}^2 + \widehat{P_i} + \widehat{T_i}\left[\ln(1-\widehat{\rho_i}) + \left(1 - {}^{1}/_{r_i}\right)\widehat{\rho_i}\right] = 0 \qquad \textbf{(Eq. III-1)}$$

Dans cette EoS, $\widehat{\rho_i}$ est la densité réduite du compose i, et $\widehat{P_i} = {}^{P}/_{P_i^*}$ et $\widehat{T_i} = {}^{T}/_{T_i^*}$ sont respectivement la pression et la température réduite du composé i, avec P_i^* et T_i^* la pression et la température caractéristique du composé i. P et T sont la pression et la température opératoire. $r_i = \frac{M_i P_i^{**}}{k T_i^* \rho_i^*}$ est le nombre de sites occupés, avec M_i, la masse molaire du composé i (kg·mol^{-1}) et ρ_i^* sa densité caractéristique (kg·m^{-3}).

Tout composé, fluide ou polymère, peut donc être entièrement défini à l'aide de seulement trois paramètres caractéristiques (P_i^*, T_i^*, ρ_i^*). Le **Tableau III-1** liste les valeurs de ces paramètres pour le CO_2 [12] et l'EVA. Les valeurs pour l'EVA-28 (28% massique de VA) ont été calculées par une interpolation par splines cubiques sur Origin® ;à partir des valeurs publiées pour le PEHD (ratio massique de VA égal à 0 %) [10], l'EVA-40 (ratio massique de VA égal à 40 %) [13] et le PVAc (ratio massique de VA égal à 100 %) [10] sur la base de la densité (ρ_i^*) de chacun de ces polymères (**Figure III-3**).

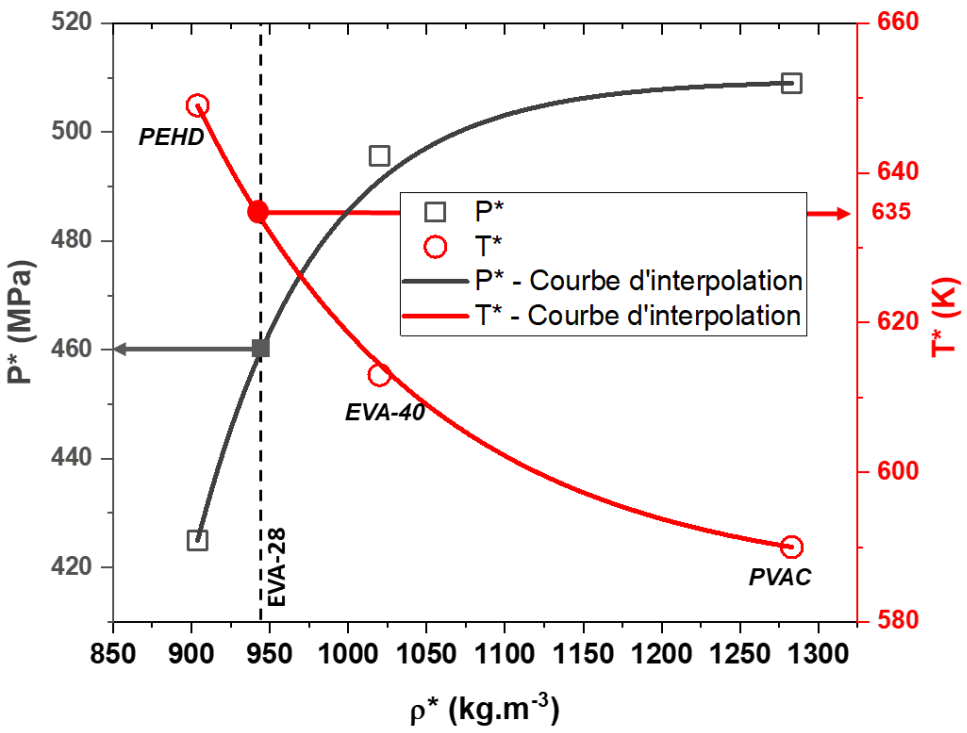


Figure III-3: *Graphique d'interpolation des paramètres P* et T* de l'EVA-28 pour l'équation d'état de Sanchez-Lacombe à partir de la densité du polymère (ρ*).*

Tableau III-1 : *Valeurs des paramètres de la SL-EoS pour le CO_2 et l'EVA-28.*

Paramètres	CO_2 (i=1) [12]	EVA-28 (i=2)
M_i (kg.mol^{-1})	0,044	35
T_i^* (K)	300	635
P_i^* (MPa)	650	460
ρ_i^* (kg.m^{-3})	1515	945

III.3.1.2 Application à un mélange binaire

L'EoS peut être appliquée pour un mélange polymère/fluide pour calculer la solubilité du fluide dans le polymère ($\emptyset_1$). Toutefois, les termes doivent être calculés à partir des lois de mélange définis par *Sanchez et Lacombe* introduisant un paramètre d'interaction binaire adimensionnel (K_{ij}). Ce paramètre permet d'évaluer l'écart à l'idéalité. K_{ij} est utilisé comme paramètre de corrélation expérimentale et est fonction de la température [14]. Il est déterminé grâce à la minimisation de l'écart-absolu relatif (AARD en %) **(Eq. III.2)** entre le gonflement expérimental, mesuré à partir de la méthode décrite Chapitre 2 (cf. §II.5.I), et le gonflement

estimé grâce à la SL-EoS à partir de la fraction volumique de CO_2 ($\emptyset_1$) absorbée dans l'EVA (cf. Chapitre 1 §I.3.4.4) **(Eq. III-3)** [10].

$$AARD\ (\%) = \frac{|Gonflement(exp) - Gonflement\ (EoS)|}{Gonflement\ (EoS)} \times 100 \qquad \textbf{(Eq. III.2)}$$

$$Gonflement\ (EoS)\ (\%) = \left(\frac{\emptyset_1}{1-\emptyset_1}\right) \times 100 \qquad \textbf{(Eq. III-3)}$$

Pour la mise en œuvre de la SL-EoS, il est nécessaire de définir la pression caractéristique P^* **(Eq. III.4)** du mélange composé du fluide (1) et du polymère (2).

$$P^* = \emptyset_1 P_1^* + \emptyset_2 P_2^* + \emptyset_1 \emptyset_2 \underbrace{(P_1^* P_2^*)^{1/2}\left(1 - K_{ij}\right)}_{\boldsymbol{P_{12}^*}} \qquad \textbf{(Eq. III.4)}$$

où P_i^* désigne la pression caractéristique des composés purs, $\emptyset_2 = 1 - \emptyset_1$;

Dans un second temps, il est nécessaire d'introduire une grandeur intermédiaire (v^* en $m^3.mol^{-1}$) représentant le volume d'un site occupé par une molécule. Cette grandeur est nécessaire pour le calcul de la température caractéristique du mélange (T^*) ainsi que du nombre de sites occupés par une molécule du mélange (r). Pour un composé pur, elle est définie sous la forme suivante **(Eq. III.5).**

$$v_i^* = \frac{M_i}{r_i \rho_i^*} \qquad \textbf{(Eq. III.5)}$$

La loi de mélange pour v^*est définie à partir des fractions volumiques des composés.

$$v^* = \emptyset_1 v_1^* + \emptyset_2 v_2^* \qquad \textbf{(Eq. III.6)}$$

Désormais, r et T^* peuvent être exprimés **(Eq. III.7**) et **(Eq. III.8**).

$$r = \frac{r_1 x_1 v_1^* + r_2 x_2 v_2^*}{v^*} \qquad \textbf{(Eq. III.7)}$$

où x_i est la fraction molaire ($mol.mol^{-1}$ de mélange) et des masses molaires ($M_i$en $kg.mol^{-1}$) du fluide (i=1) et du polymère (i=2).

$$T^* = T\frac{\left(\emptyset_1/\widehat{T_1} + v\emptyset_2/\widehat{T_2}\right)}{(\emptyset_1 + v\emptyset_2)} - \emptyset_1\emptyset_2 \frac{v^*(P_1^* - P_2^* - 2P_{12}^*)}{R} \ o\text{ù}\ v = v_1^*/v_2^* \qquad \textbf{(Eq. III.8)}$$

La fraction volumique de fluide absorbé dans le polymère peut ainsi être calculée en couplant la résolution de l'EoS pour le mélange à l'égalisation du potentiel chimique du fluide pur ($\mu_1°$) avec celui du fluide dans le polymère (μ_1) **(Eq. III.9**).

$$\mu_1(P,T,\emptyset_1) = RT\left[\ln(\emptyset_1) + \left(1-\frac{r_1}{r_2}\right)\emptyset_2 + r_1^{\circ}\hat{\rho}X_1\emptyset_2^2\right] + r_1^{\circ}RT\left[-\frac{\hat{\rho}}{\widehat{T_1}} + \frac{\widehat{P_1}\hat{v}}{\widehat{T_1}} + \hat{v}\left((1-\hat{\rho})ln(1-\hat{\rho}) + \frac{\hat{\rho}}{r_1^{\circ}}\ln(\hat{\rho})\right)\right] \quad \textbf{(Eq. III.9)}$$

où $\hat{v}$ désigne le volume molaire réduit $\left(\hat{v} = {}^{1}/_{\hat{\rho}}\right)$, $X_1 = f\left(K_{ij}\right)$ le terme d'interaction et $\mu_1^{\circ} = \mu_1\ (\emptyset_1 = 1)$.

Cette EoS, basée sur une répartition aléatoire des constituants, présente des limites pour prédire les équilibres de phase pour des systèmes organisés tels que les polymères semi-cristallins, ou composés de liaisons intermoléculaires telle que la réticulation. Pour adapter l'EoS à l'EVA semi-cristallin et réticulé, des modifications au modèle Sanchez-Lacombe ont dû être appliquées.

III.3.1.3 Adaptation à un polymère semi-cristallin et réticulé

Le modèle modifié [15] intègre un facteur de réticulation (f, équation **(Eq. III-10)**) qui dépend de la masse molaire entre 2 nœuds de réticulation (M_e), ici égale à 0,11 kg.mol^{-1} [9], et rend compte de la variation de volume due à la réticulation ($\alpha_s = 1{,}01$) [9].

$$f = \frac{1}{M_e}\left(1-\frac{2M_e}{M_2}\right) \quad \textbf{(Eq. III-10)}$$

où M_2 est la masse molaire du polymère (35 kg·mol^{-1}). L'équation d'état **(Eq. III-1)**pour un mélange polymère réticulé/fluide est modifiée afin d'intégrer ces termes **(Eq. III-11)** [15].

$$\hat{\rho}^2 + \hat{P} + \hat{T}\left[\ln(1-\hat{\rho}) + \left(1-\frac{\emptyset_1}{r_1}\right)\hat{\rho} + \frac{\emptyset_2}{r_2}\hat{\rho}\left(\alpha_s^2 - \frac{2}{f}\right)\right] = 0 \quad \textbf{(Eq. III-11)}$$

De la même façon, le potentiel chimique du fluide dans le polymère ($\mu_1(P,T,\emptyset_1)$ **(Eq. III.9)** est modifié ($\mu_1(P,T,\emptyset_1,f,\alpha_s)$) **(Eq. III.12**) [15].

$$\mu_1(P,T,\emptyset_1,f,\alpha_s) = \mu_1(P,T,\emptyset_1) + RT\frac{r_1}{r_2}\emptyset_2\left(\alpha_s^2 - 1 + \frac{2(f-1)}{f}\right)\left(\frac{2\emptyset_1 v_1^* + (\emptyset_2/2)(v_1^* + v_2^*)}{v^*} - 1\right) \quad \textbf{(Eq. III.12)}$$

De plus, l'EVA est un polymère semi-cristallin de faible cristallinité (X_C=0,17). Les phases cristallines peuvent être considérées en première approche comme imperméables aux espèces pénétrantes [2]. Ainsi, la fraction volumique de CO_2 dans le polymère semi-cristallin ($\emptyset_{sc}$) peut être obtenue à partir du pourcentage pondéral de la phase cristalline (X_C) et de la fraction volumique de CO_2 dans la phase amorphe du polymère ($\emptyset_{am}$) **(Eq. III-13)** [2].

$$\emptyset_{sc} = (1 - X_C)\emptyset_{am} \qquad \textbf{(Eq. III-13)}$$

où $\emptyset_{am} \equiv \emptyset_1$.

III.3.2. Ajustement de l'équation d'état de Sanchez-Lacombe par suivi de gonflement

III.3.2.1 Détermination du paramètre d'interaction binaire K_{ij}

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer le paramètre d'interaction binaire (K_{ij}). Pour cela, les expérimentations de mesure de gonflement à l'équilibre ont été réalisées à 60 °C (en-dessous de la plage de fusion) et 90 °C (au-dessus de la plage de fusion), domaines pour lesquels la cristallinité de l'EVA (paramètre X_C) est connue. Ainsi à 60 °C, les cristallites de l'EVA n'ont pas fondu, ainsi le paramètre X_C est égal à la cristallinité connue de l'EVA qui est de 0,17. À 90 °C, les cristallites ont cette fois-ci entièrement disparues, la cristallinité de l'EVA est donc nulle et X_C=0.

La **Figure III-4** compare les profils de gonflement à l'équilibre en fonction de la pression et de la température, pour ces deux conditions (60 à 90 °C) en dehors de la plage de fusion. Cette figure présente également les corrélations de la SL-EoS. À 60 °C, le gonflement à l'équilibre augmente fortement avec la pression jusqu'à 100 bar et plus progressivement par la suite. Le gonflement est environ deux fois plus élevé à 60 °C qu'à 90 °C sur toute la plage de pression.

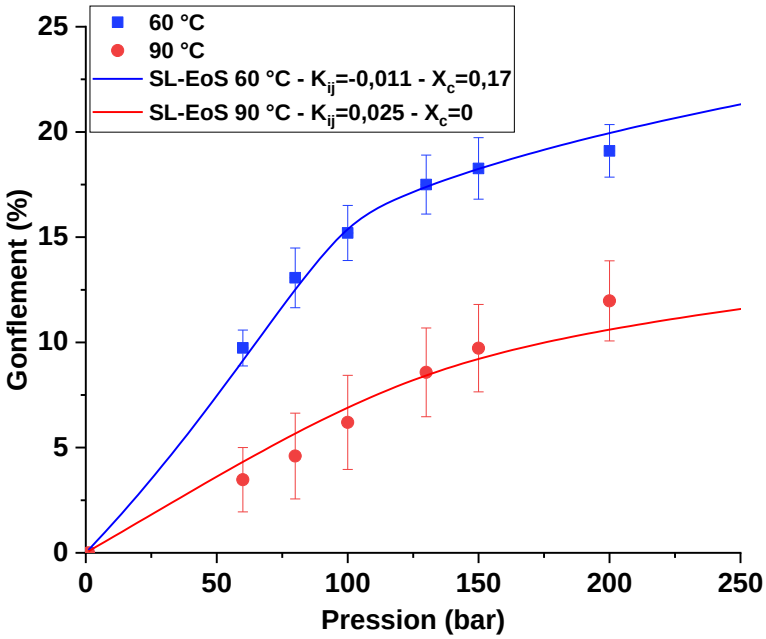


Figure III-4: *Profil expérimental de gonflement à l'équilibre en fonction de la pression à 60 °C (en dessous de la température de fusion) et 90 °C (au-dessus de la température de fusion) avec les corrélations de la SL-EoS.*

Le paramètre d'interaction binaire (K_{ij}) varie en fonction de la température, de -0,011 (60 °C) à 0,025 (90 °C). La variation de ce paramètre est généralement considérée comme linéaire [14]. Cela permet d'estimer l'évolution de ce paramètre en fonction de la température **(Eq. III.14)**.

$$K_{ij} = 0{,}0012\mathrm{T} - 0{,}0833 \qquad \textbf{(Eq. III.14)}$$

avec T (en °C).

La détermination de profils supplémentaires de gonflement en fonction d'autres températures choisies en dehors de la plage de fusion aurait pu permettre d'affiner la détermination du K_{ij}. Sa valeur à 75 °C (au sein de la plage de fusion), nécessaire pour la suite, est déterminée à partir de l'équation **(Eq. III.14)** et est égale à 0,007.

III.3.2.2 Détermination du paramètre de cristallinité (X_C) à 75 °C

La **Figure III-5** compare les résultats obtenus à 75 °C, dans le domaine de fusion de l'EVA-28, avec les calculs de la SL-EoS réalisés pour différents degrés de cristallinité. La courbe théorique avec l'écart-relatif absolu le plus faible est celle avec X_C = 0,10. À 75 °C, les gonflements à l'équilibre mesurés sont environ deux fois plus faibles que ceux reportés par *Jacobs et al.* [13] pour un EVA-40. Cela peut s'expliquer dans un premier temps par une différence vis-à-vis du ratio massique du motif d'acétate de vinyle (VA). En effet, le degré de cristallinité de l'EVA diminue lorsque le ratio de VA augmente [9]. Ainsi, les échantillons d'EVA-28 étudiés ici sont plus cristallins que ceux d'EVA-40. Cet effet a été décrit par *Shieh et Lin* pour des échantillons d'EVA avec différents ratios de VA [16]. Enfin, l'EVA utilisé dans notre étude est réticulé contrairement à celui étudié par *Jacobs et al.* [13]. Or, la réticulation d'un polymère limite son gonflement en présence de CO_2 [15].

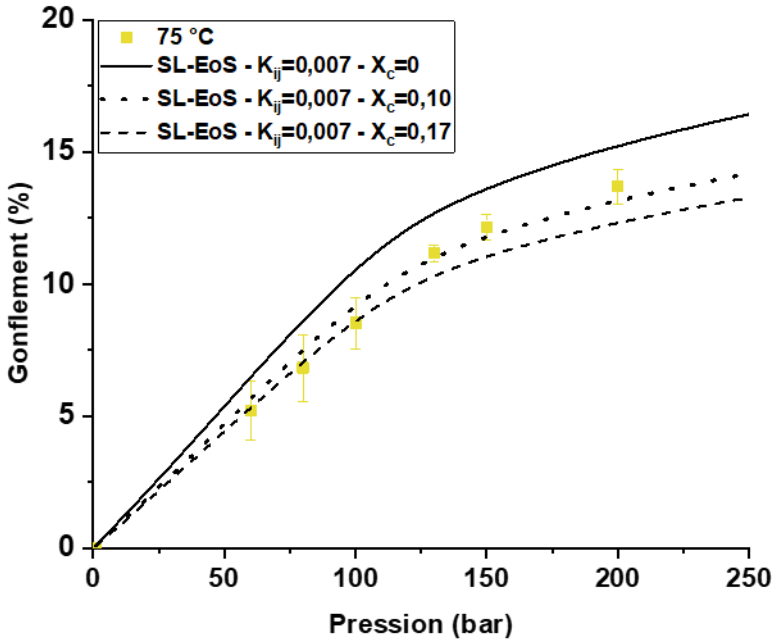


Figure III-5: *Profil expérimental de gonflement à l'équilibre en fonction de la pression à 75 °C (sur la plage de fusion) comparé aux profils théoriques issus des calculs avec la SL-EoS pour différents degrés de cristallinité (X_C=0 ; 0,10 et 0,17).*

Enfin, l'ensemble des paramètres de la SL-EoS tels qu'ajustés sont synthétisés dans le **Tableau III-2**.

Tableau III-2 : *Paramètres déterminés pour les meilleures corrélations de la SL-EoS avec les mesures expérimentales.*

Température (°C)	K_{ij}	X_C	Écart-relatif absolu (%)
60	−0,011	0,17	2,9
75	0,007	0,10	5,5
90	0,025	0	11,5

III.3.3. Estimation de la solubilité du CO_2 dans l'EVA

Le modèle SL-EoS ajusté par corrélation avec les données expérimentales de gonflement, permet désormais de calculer la solubilité du CO_2 dans le polymère, en fonction des conditions opératoires sur le domaine d'étude de la température allant de 60 à 90 °C. La **Figure III-6** présente l'évolution de la fraction volumique de CO_2 absorbée à l'équilibre dans l'EVA, en fonction de la pression et de la température, obtenue par ce modèle.

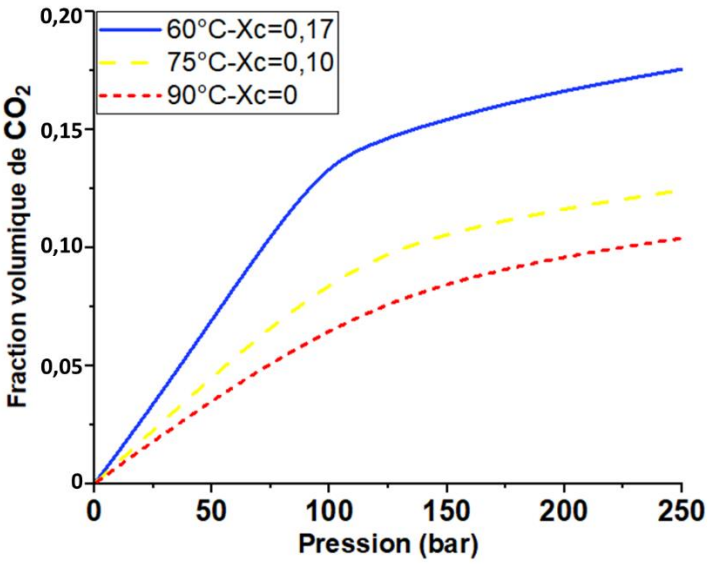


Figure III-6: *Évolution de la fraction volumique de CO_2 absorbée à l'équilibre dans l'EVA en fonction de la pression calculée à partir de la SL-EoS pour différentes températures (60 °C, 75 °C et 90 °C).*

Ces résultats indiquent que la fraction volumique de CO_2 dans l'EVA est environ deux fois plus élevée à 60 °C qu'à 90 °C pour des pressions supérieures à 100 bar. Cela confirme les données de la littérature, montrant qu'une température plus faible est thermodynamiquement favorable à une solubilité plus élevée du fluide dans une matrice polymère [3]. À 75 °C, la fraction volumique de CO_2 absorbée dans l'EVA est intermédiaire mais plus proche des valeurs à 90 °C.

III.4. Évaluation du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA

Le temps de traitement nécessaire pour la délamination d'un module PV en milieu CO_2-SC dépend directement de la cinétique d'absorption du CO_2 dans l'EVA. Afin d'évaluer cette dernière, le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA a été déterminé grâce aux mesures dynamiques de gonflement de l'EVA réalisées à chaque changement de pression selon la méthode décrite Chapitre 2 (cf. §II.5.1-2).

III.4.1. Évolution de la cinétique de gonflement de l'EVA en fonction de la pression

La **Figure III-7** présente les mesures expérimentales du ratio de gonflement d'une feuille d'EVA réalisées pour différentes pressions à 75 °C et corrélées selon la méthode décrite chapitre 2 (cf. §II.5.2). Cette figure met en évidence l'augmentation de la cinétique de gonflement en fonction de la pression. En effet, l'équilibre est atteint après environ 150 s pour

les pressions élevées (150 et 200 bar) contre près de 300 s pour les pressions plus faibles (80 et 100 bar).

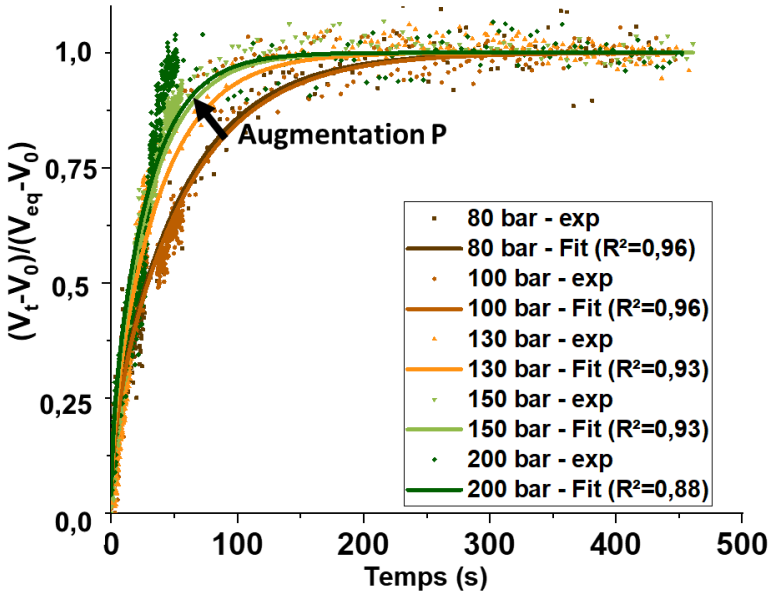


Figure III-7: *Ratio de gonflement — $(Vt-V_0)/(Veq-V_0)$ — de l'EVA à 75 °C en fonction du temps pour différentes pressions opératoires (80, 100, 130, 150 et 200 bar).*

Les coefficients d'ajustement (R^2) sont relativement faibles, compris entre 0,88 et 0,96. En effet, la méthode de détermination du coefficient de diffusion par suivi de gonflement souffre de certaines limitations en particulier pour les pressions élevées. Plus la pression augmente plus les changements de pression induisent une faible variation du gonflement, comme cela a pu être démontré lors de l'étude de la solubilité (cf. §III.3). Plus cette variation devient faible plus la détermination est imprécise.

III.4.2. Évolution de la cinétique de gonflement de l'EVA en fonction de la température

L'injection de CO_2 pour le contrôle précis de la pression peut générer des perturbations, comme le montre la **Figure III-8** pour la mesure à 60 °C. En effet, le CO_2 est injecté à une température légèrement différente (± 2 °C) de celle de l'autoclave de visualisation, malgré l'utilisation d'un échangeur de chaleur. Cela peut entrainer une hausse ou une baisse locales du ratio de gonflement selon la valeur de la température d'injection et par conséquence de la solubilité du CO_2 dans le polymère. Ces résultats montrent que l'augmentation de la température accélère significativement la cinétique de gonflement (**Figure III-8**). En effet, l'équilibre est atteint après environ 70 s à 90 °C contre plus de 200 s à 60 °C pour une pression de 150 bar.

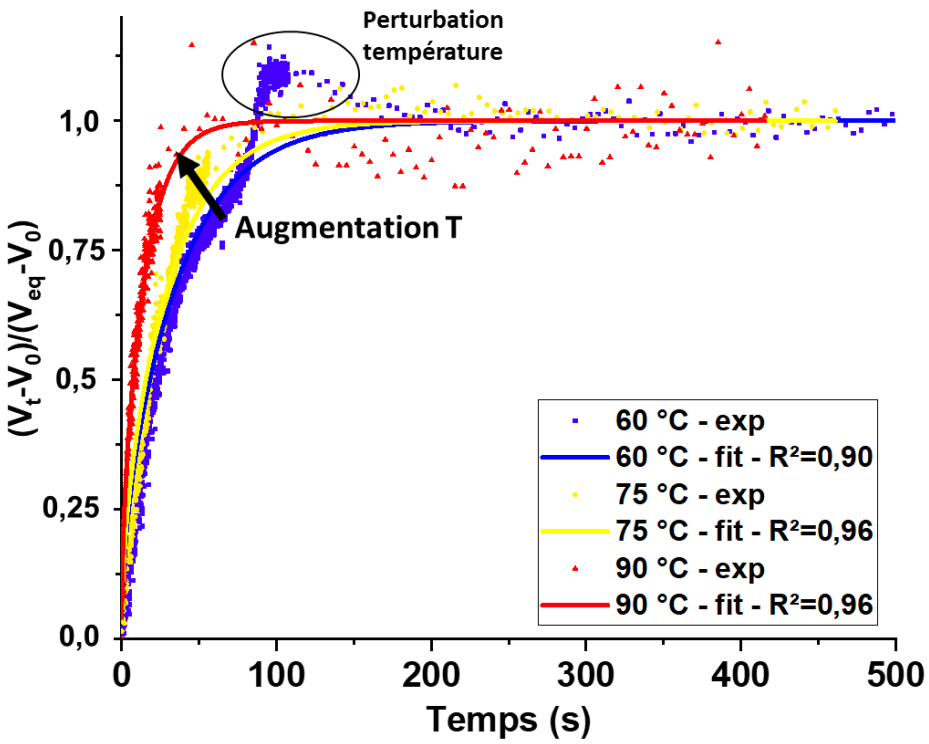


Figure III-8: *Ratio de gonflement — (Vt-V₀)/(Veq-V₀) — de l'EVA à 150 bar en fonction du temps pour différentes températures opératoires (60, 75 et 90 °C).*

III.4.3. Influence des paramètres opératoires sur le coefficient de diffusion

L'ensemble des essais a été triplé (**Figure III-9**). Les essais de répétabilité ont démontré une bonne répétition des résultats, avec des écart-types de l'ordre de 10 % de la valeur mesurée. En effet, les courbes de corrélation avaient tendance à se superposer (**Figure III-9**), malgré des hystérésis propres à chaque mesure. L'ordre de grandeur d'écart-type sur les valeurs mesurées, même s'il est relativement élevé, est suffisant pour décrire avec une bonne précision l'influence de la pression et de la température sur le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA (**Figure III-10**).

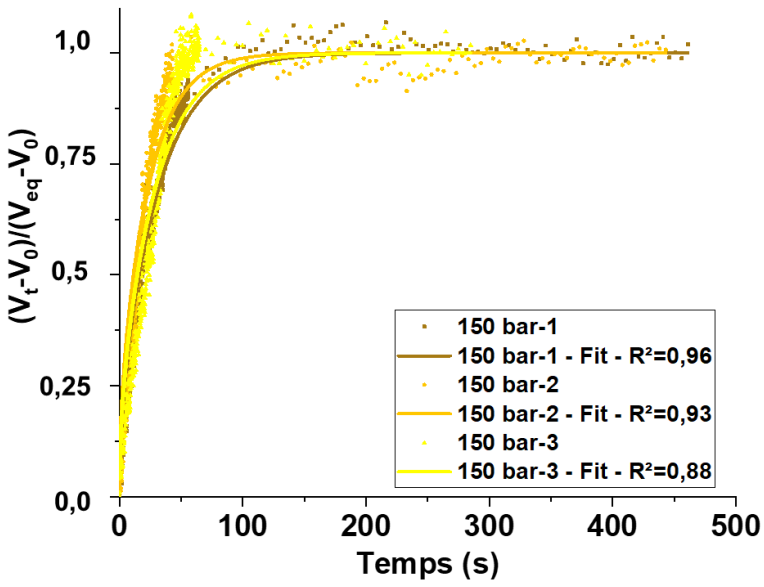


Figure III-9: *Ratio de gonflement — $(Vt-V_0)/(Veq-V_0)$ — de l'EVA à 75 °C et 150 bar en fonction du temps.*

Le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA a pu être déterminé pour les trois températures d'étude (60, 75 et 90 °C) en fonction de la pression opératoire (80-200 bar), à partir de l'ensemble des mesures expérimentales de cinétique de gonflement réalisées et de la méthode d'ajustement décrite Chapitre 2 (cf. §II.4.2), impliquant un terme correctif, (**Figure III-10**). Les barres d'erreur reportées correspondent à l'incertitude de répétabilité.

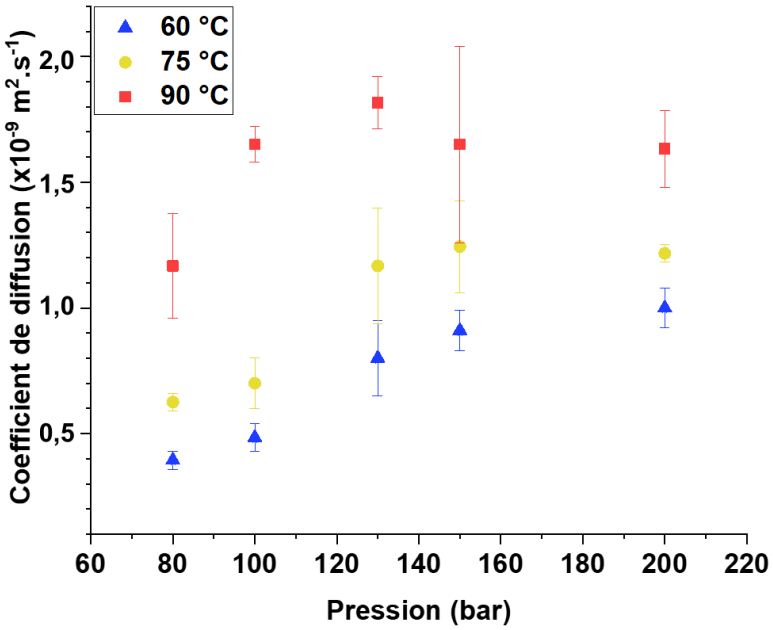


Figure III-10: *Évolution du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA en fonction de la pression pour différentes températures (60, 75 et 90 °C).*

Le coefficient de diffusion augmente en fonction de la pression quelle que soit la température considérée. À 60 et 75 °C, l'augmentation se produit principalement entre 100 et 130 bar. À 90 °C, cette augmentation brutale se produit pour des pressions plus faibles, entre 80 et 100 bar. Par ailleurs, le coefficient de diffusion se stabilise à partir de 130 bar à 1,1 ; 1,3 et $1{,}8\times10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$, à respectivement 60, 75 et 90 °C. Cette stabilisation du coefficient de diffusion entre 100 et 130 bar démontre que la diffusion du CO_2 dans l'EVA est gouvernée par la théorie du volume libre [17–20]. Celle-ci consiste à dire que le fluide pénétrant utilise les volumes disponibles dans le polymère pour diffuser. Selon cette théorie, le coefficient de diffusion, à température constante, est fonction de la solubilité de l'espèce pénétrante dans la matrice. Lorsque la solubilité augmente lentement avec la pression (cf. §III.3.3), le coefficient de diffusion se stabilise. Les valeurs de coefficient de diffusion mesurées pour l'EVA- 28 réticulé sont comparables à celle présentée dans la littérature, égale à 1×10^{-9} $m^2\cdot s^{-1}$, pour l'EVA-40 non réticulé à 50 °C et 150 bar [13].

Ces résultats montrent que le CO_2 diffuse plus rapidement dans l'EVA pour des températures plus élevées. Il semblerait que cette diffusion plus rapide en fonction de la température suit la loi d'Arrhenius, reliant le coefficient de diffusion (D en $m^2.s^{-1}$) à la température (T en Kelvin) à pression fixée **(Eq. III.15)** [17,21].

$$D = \mathrm{D}_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \textbf{(Eq. III.15)}$$

où D_0 est une constante liée à l'entropie d'activation, E_a est l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$) et R est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$).

En effet, la dépendance linéaire du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température (**Figure III-11**), est vérifiée avec une bonne corrélation pour l'ensemble des conditions de pression, avec des coefficients de corrélation R^2 supérieurs à 0,95, excepté pour 100 bar où le R^2 est égal à 0,83. La différence sur ce point ne semble pas être lié à une erreur de mesure expérimentale ou à une incertitude de mesure relativement importante, car les écart-types sont faibles à 100 bar. Cet écart avec la loi d'Arrhenius à 100 bar **(Eq. III.15)** est potentiellement due à une différence d'inflexion de la solubilité paramètre gouvernant la diffusion selon la théorie du volume libre en fonction de la pression à température fixée. En effet, la plage 90-120 bar correspond aux pressions pour laquelle la solubilité passe d'une augmentation importante à modérée (**Figure III-6**). Par conséquent, cette différence d'évolution de la solubilité pour cette gamme de pression, environnante à 100 bar, pourrait également induire une différence d'évolution du coefficient de diffusion.

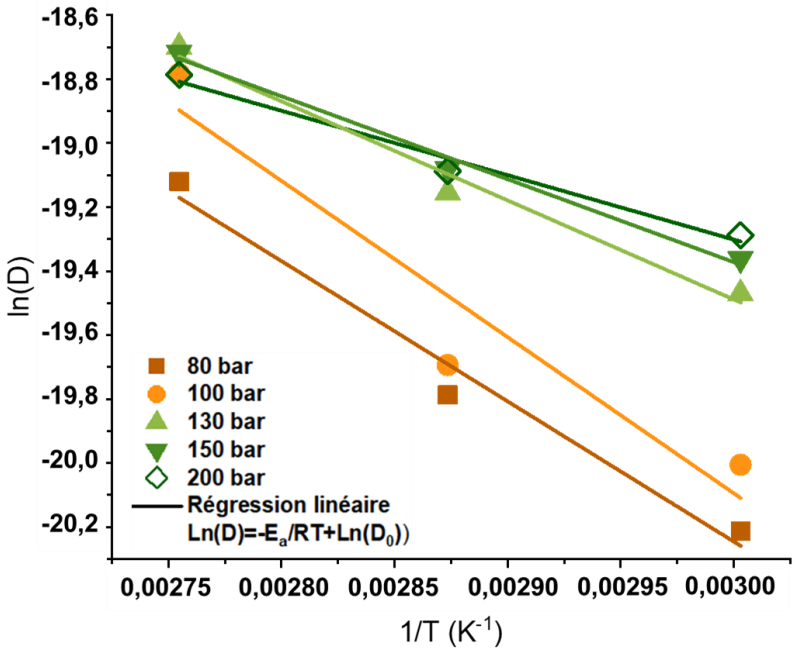


Figure III-11: *Tracés de la loi d'Arrhenius (ln(D)=f(1/T)) pour la diffusion du CO_2 dans l'EVA pour différentes conditions de pression (80-200 bar) à partir de trois températures d'étude (60, 75 et 90 °C).*

Ainsi, à partir des régressions linéaires, il est possible d'évaluer l'énergie d'activation (E_a) associée à l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour l'ensemble des pressions opératoires (**Tableau III-3**). L'énergie d'activation diminue en fonction de la pression, passant d'une valeur de 36,4 kJ.mol^{-1} (80 bar) à 16,7 kJ.mol^{-1} (200 bar). Cet abaissement est dû à l'augmentation de la solubilité en fonction de la pression.

Tableau III-3 : *Valeurs des paramètres de la loi d'Arrhenius du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA pour les différentes pressions étudiées (80-200 bar).*

Pression (bar)	E_a (kJ.mol^{-1})	ln (D_0)	R^2
80	36,4	-7,1	0,95
100	40,6	-5,4	0,83
130	25,7	-10,1	0,97
150	21,6	-11,6	0,98
200	16,7	-13,3	0,96

La détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius, à partir des mesures expérimentales, permet ainsi l'extrapolation en température du coefficient de diffusion pour les pressions étudiées (80-200 bar). Cela pourrait permettre d'estimer le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA, en vue du dimensionnement du procédé de délamination CO_2-SC, pour des températures non étudiées dans le cadre de ce travail.

En conclusion, l'augmentation de la température couplée à une pression opératoire supérieure à 130 bar doivent être privilégiées afin de favoriser une diffusivité rapide du CO_2 dans l'EVA.

III.5. L'influence de la structure multicouche d'un module PV sur l'absorption du CO_2

Après avoir étudié l'influence des paramètres opératoires (pression et température) sur l'absorption du CO_2 dans l'EVA, il est important de s'intéresser à l'influence de la structure multicouche du module PV sur celle-ci. En effet, la spécificité de chacune des interfaces en termes de porosités, d'affinités avec le CO_2, de contraintes mécaniques, peut contribuer à favoriser ou limiter la pénétration du CO_2.

III.5.1. Influence des interfaces sur la diffusivité

Afin d'évaluer l'influence spécifique de chacune des interfaces sur la diffusivité du CO_2 dans l'EVA inséré dans un module PV, un coefficient de diffusion « apparent » a été mesuré séparément pour chaque configuration d'interface en contact avec l'EVA (le verre, le backsheet, la face arrière de la cellule et la face avant de la cellule) (**Figure III-12**), sur des échantillons à interface unique (5×2 cm²), type **E2** (**Tableau II-2**), grâce à la méthode décrite Chapitre 2 (cf. §II.5.3). Cette dernière se base sur la mesure de la longueur entre le front de diffusion mis en évidence par moussage et le bord de l'échantillon pour différents temps de mise en contact des échantillons avec le CO_2-SC. Les coefficients d'ajustement (R^2), des régressions linéaires réalisées pour la détermination des coefficients de diffusion apparents, à partir de la relation suivante **(Eq. III-16)**, sont pour toutes les interfaces étudiées supérieurs à 0,99. Cela confirme que la diffusion du CO_2 dans l'EVA, même en présence d'interfaces, est bien fickienne.

$$L^2 = \alpha D_{int} t + b_0 \qquad \textbf{(Eq. III-16)}$$

où L est la longueur d'EVA pour laquelle un moussage est provoqué (en m) pour un temps de traitement t en secondes. D_{int} est le coefficient apparent de diffusion du CO_2 à l'interface (**Figure III-10**). Le paramètre α est fixé à 3 [21] (cf. Chapitre 2 §II.5.3). b_0 est une constante déterminée expérimentalement pour chaque interface à partir de l'ajustement linéaire de la loi L^2 en fonction du temps **(Eq. III-16)**.

Cette mesure se base sur le fait que les matériaux en contact avec l'EVA, à savoir le verre, la cellule et le backsheet, peuvent être considérés comme imperméables au CO_2 dans leur épaisseur et que le CO_2 ne pénètre que par les tranches d'EVA. Pour le backsheet, même s'il est composé d'une structure multicouche à base de polymères (PVDF/PET/PVDF) (cf. Chapitre 2 §II.2), il peut quand même être considéré en première approximation comme

imperméable pour une pénétration du CO_2 dans son épaisseur. En effet pour le PET, *Von Schnitzler et al.* reportent une solubilité limitée, environ 0,03 $cm^3_{CO2}.cm^{-3}_{polymère}$, et surtout une diffusivité du CO_2 environ 100 fois plus faible que dans l'EVA, 2×10^{-11} $m^2.s^{-1}$, à 80 °C et 300 bar [23]. Il peut donc être considéré en première approche que la faible diffusivité du CO_2 dans le PET bloque la pénétration du CO_2 au travers de l'épaisseur du backsheet pour la gamme temporelle d'étude. A contrario, pour les polymères fluorés la littérature reporte une solubilité du même ordre de grandeur que pour l'EVA étudié, entre 0,10 et 0,20 $cm^3_{CO2}.cm^{-3}_{polymère}$, et surtout une diffusivité élevée, comprise entre 10^{-9} et 10^{-7} $m^2.s^{-1}$, pour une température de 80 °C et une pression de 200 bar [3].

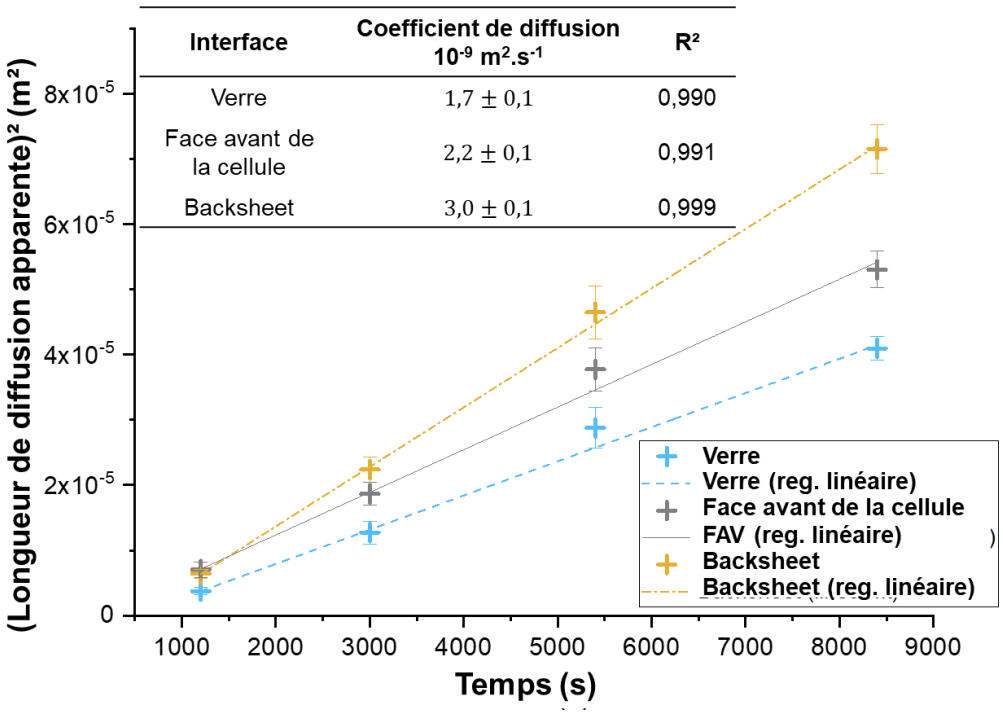


Figure III-12: *Longueurs de diffusion apparente au carré mesurées en fonction du temps (+) à 75 °C et 150 bar et régressions linéaires des données expérimentales pour différentes interfaces du module PV, avec une couche d'EVA prise en sandwich entre deux couches de verre, de la face avant de la cellule ou de backsheet.*

Le coefficient de diffusion apparent à l'interface EVA/verre ($1,7 \times 10^{-9}$ $m^2 \cdot s^{-1}$) est similaire à celui déterminé pour l'EVA seul à 150 bar et 75 °C ($1,3 \times 10^{-9}$ $m^2 \cdot s^{-1}$), mais plus faible que les coefficients déterminés pour les autres interfaces. Il semblerait que l'interface face avant de la cellule/EVA ait une influence légèrement plus importante sur la diffusivité apparente du CO_2 ($2,2\times10^{-9}$ $m^2 \cdot s^{-1}$). Tandis que pour l'interface backsheet/EVA, elle est plus de deux fois supérieure ($3,0\times10^{-9}$ $m^2 \cdot s^{-1}$) comparée au coefficient de diffusion intrinsèque du CO_2 au sein de l'EVA pour les mêmes conditions opératoires. Cet effet est probablement plus

fort pour le backsheet en raison des interactions favorables entre le CO_2-SC et le fluor contenu dans le PVF qui le constitue. Des interactions préférentielles entre le CO_2-SC et les composants fluorés ont en effet été rapportées dans la littérature [24,25].

Par ailleurs, pour l'interface EVA/face arrière de la cellule, la diffusion du CO_2 est tellement rapide qu'elle n'est pas mesurable à partir de la méthode mise en œuvre. En effet, même pour le temps de traitement le plus faible considéré (20 minutes), l'EVA était déjà moussé en tout point de l'échantillon. Ce phénomène s'explique par l'état de surface de cette interface, caractérisé par MEB (**Figure III-13**).

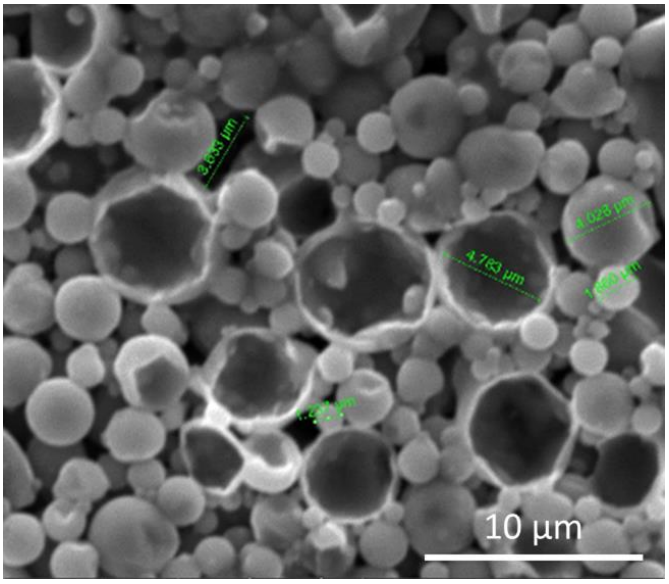


Figure III-13: *Micrographie MEB de la face arrière de la cellule PV (grossissement* ×10 000).

La face arrière de la cellule, en aluminium sérigraphié, est très poreuse. Elle contient des porosités de l'ordre du µm qui résultent du procédé de fabrication qui, après recuit, produit une structure constituée de billes micrométriques à base d'aluminium. Cette microstructure poreuse permet au CO_2 d'y diffuser librement et explique la diffusion rapide du CO_2 à l'interface avec ce matériau.

En conclusion, les interfaces externes du module (backsheet et verre) étant imperméables au CO_2, celui-ci ne peut pénétrer que par les tranches de l'EVA. Toutefois, les interfaces peuvent favoriser la diffusion apparente du fluide. En effet, les spécificités des interfaces telles qu'une microstructure poreuse, comme pour la face arrière de la cellule, ou la présence de fluor, comme pour le backsheet, créent des chemins préférentiels de diffusion (**Figure III-14**). Par conséquent, une cinétique de diffusion apparente du CO_2 plus élevée est attendue pour l'EVA en face arrière du module, positionné entre la cellule et le backsheet, comparée à celui en face avant du module, positionné entre le verre et la cellule.

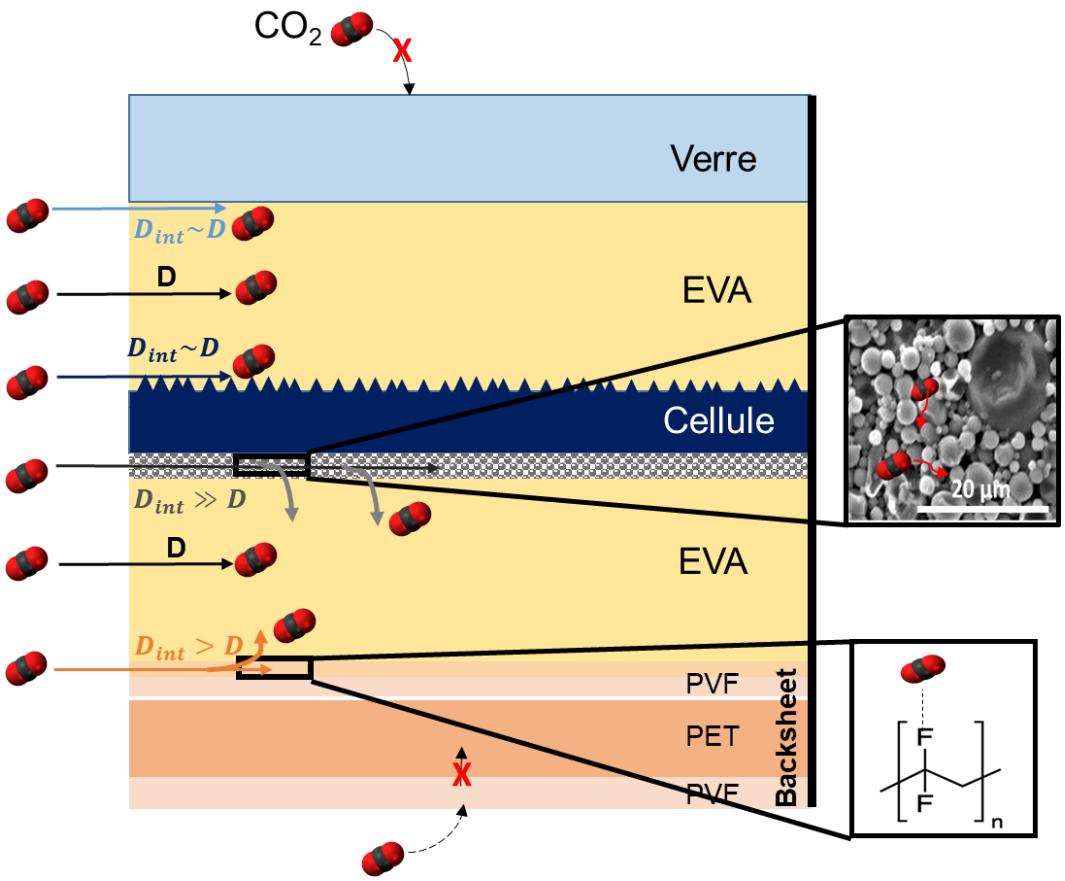


Figure III-14: *Description schématique de la diffusion du CO_2 dans l'EVA au sein d'un module PV.*

III.5.2. Étude de l'absorption sur un module PV

III.5.2.1 Influence des matériaux d'interface sur l'absorption du CO_2

Afin de contrôler l'influence de la structure multicouche d'un module PV complet sur l'absorption du CO_2 dans l'EVA, et valider les observations réalisées ex-situ pour chaque interface, des mesures de gonflement ont été réalisées sur des échantillons de module PV (1×2,5 cm²) avec le verre positionné en bas, pour une pression de 150 bar et différentes conditions de température (60, 75 et 90 °C) (**Figure III-15**).

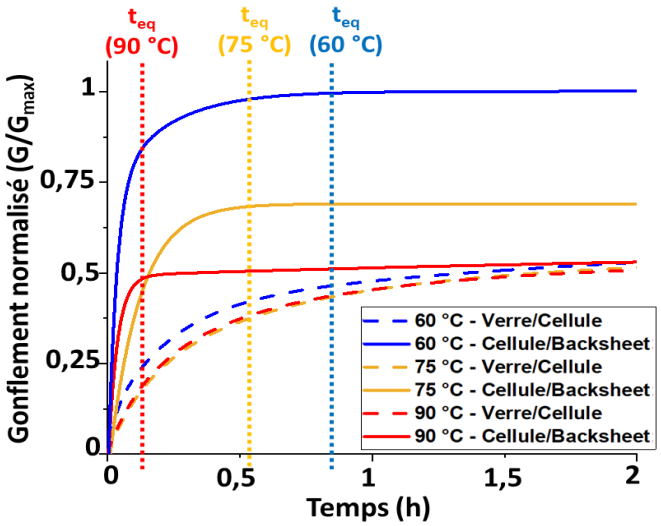


Figure III-15: *Évolution du gonflement des feuilles d'EVA, positionnées entre le verre et la cellule et entre la cellule et le backsheet, en fonction du temps pour différentes températures (60, 75 et 90 °C) pour une pression opératoire de 150 bar.*

Le gonflement à l'équilibre dans la couche d'EVA en sandwich entre le backsheet et la cellule (EVA-BS) suit la tendance qualitative de solubilité décrite précédemment en fonction de la température. En effet, elle décroit lorsque cette dernière augmente avec une valeur près de deux fois supérieure à 60 °C qu'à 90 °C. Les mesures effectuées sur la couche d'EVA positionnée entre la cellule et le verre (EVA-V) mettent en avant un gonflement à l'équilibre constant quelle que soit la température.

Ces mesures illustrent également une différence significative de cinétique de gonflement entre l'EVA-V et l'EVA-BS. En effet, l'EVA-BS en présence de CO_2 gonfle nettement plus rapidement que l'EVA-V. Cela confirme les observations réalisées ex-situ mettant en évidence une diffusion nettement préférentielle à l'interface avec la face arrière de la cellule. C'est cette interface qui gouverne principalement la cinétique de gonflement de l'EVA-BS. Par ailleurs, pour cette même couche d'EVA, l'influence de la température sur le temps d'équilibre du gonflement, confirme l'augmentation du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA avec la température.

III.5.2.2 Influence du sens de positionnement de l'échantillon sur la quantité de CO_2 absorbée

En inversant la position de l'échantillon (position B avec le verre en haut cf **Figure III-16.c**), le ratio de gonflement à l'équilibre pour l'EVA-BS est divisé par 2 à 60 °C, tandis qu'il est légèrement abaissé pour l'EVA en contact avec le verre. Pour les autres travaux de cette thèse mettant en œuvre un échantillon de module PV observé *in situ*, la position A, qui

permet un gonflement à l'équilibre plus élevé, et par conséquent une quantité de CO_2 absorbée plus importante, sera toujours utilisée.

Thermodynamiquement, la structure multicouche ne devrait pas influencer la quantité de CO_2 absorbée dans les couches d'EVA. Or, comme décrit précédemment il est notable que le gonflement à l'équilibre de l'EVA positionné au contact du verre possède une valeur seuil et que le sens de positionnement de l'échantillon influence également cette grandeur. Ces données sont synthétisées dans la **Figure III-16**.

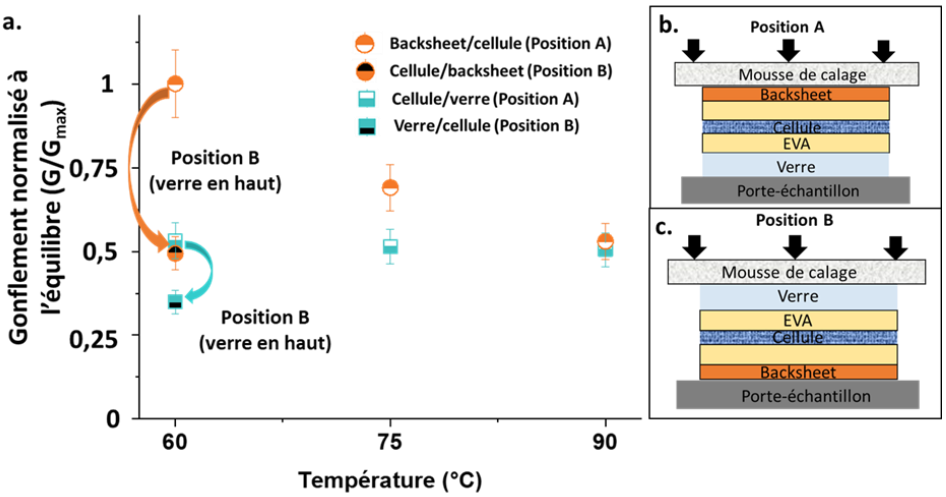


Figure III-16: ***(a)*** *Gonflement à l'équilibre (t=2 h) des différentes couches d'EVA d'un module PV à 150 bar pour différentes températures (60, 75 et 90 °C) et pour* ***(b)*** *un positionnement verre en bas et* ***(c)*** *un positionnement verre en haut dans l'autoclave de visualisation.*

Les matériaux du module PV peuvent générer des contraintes mécaniques sur l'EVA limitant le volume libre de ce dernier et par conséquent la quantité de CO_2 maximale absorbable (**Figure III-17.b- c**). En effet, l'EVA positionné entre le verre et la cellule est plus fortement contraint par ses matériaux d'interface que celui positionné entre la cellule et le backsheet car le verre est un matériau plus rigide que le backsheet. Par ailleurs, dans le cas où le verre est positionné en haut, son poids exerce une contrainte supplémentaire sur l'ensemble des couches d'EVA limitant ainsi le gonflement maximal de ces dernières.

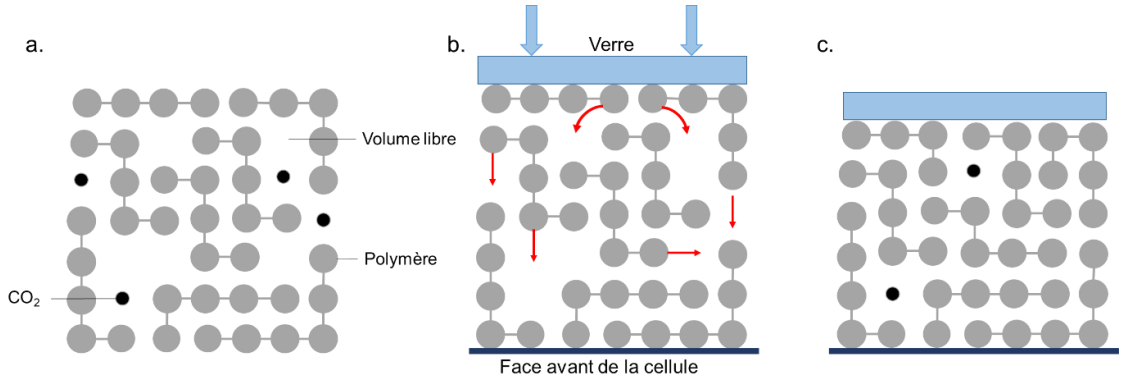


Figure III-17: *Description schématique de l'impact des contraintes mécaniques exercées par le verre sur le volume libre de l'EVA avec* ***(a)*** *une représentation matricielle bidimensionnelle d'un mélange CO_2/polymère,* ***(b)*** *polymère contraint par les interfaces et réorganisation des macromolécules et* ***(c)*** *organisation finale du polymère.*

III.6. Estimation du temps de traitement d'un module PV de taille réelle

Précédemment, l'évolution du coefficient de diffusion du CO_2 dans les couches d'EVA du module PV a été étudiée en fonction des conditions opératoires (pression, température) et des différentes interfaces en contact avec l'EVA (verre, face avant de la cellule, face arrière de la cellule et backsheet). Il a notamment été démontré qu'il existe une diffusion nettement préférentielle à l'interface EVA/face arrière de la cellule liée à la microstructure poreuse de celle-ci. Ainsi, la cinétique d'absorption du CO_2 dans la couche d'EVA positionnée entre le backsheet et la cellule (face arrière du module) est significativement plus rapide que pour celle positionnée entre le verre et la cellule (face avant du module). Par conséquent, c'est la diffusion du CO_2 au niveau de la face avant du module qui est limitante dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de délamination CO_2- SC.

Par ailleurs, il a été démontré que la cinétique d'absorption dans la couche d'EVA positionnée en face avant du module est faiblement influencée par ses interfaces (verre et face avant de la cellule). Pour la suite des calculs, le coefficient de diffusion du CO_2 au niveau de la face avant du module est considéré égal au coefficient de diffusion intrinsèque du CO_2 dans l'EVA (**Figure III-10**). Afin d'extrapoler le temps de traitement nécessaire pour un panneau de taille standard, de dimensions 1×1,6 m² il est possible d'utiliser la relation entre la longueur de diffusion et le temps de traitement valable pour une diffusion Fickienne **(Eq. III-16)**.

L'estimation du temps de traitement d'un panneau de taille réelle par extrapolation met en évidence pour une pression opératoire de 150 bar, une durée d'environ 1 000 jours pour un traitement à 60 °C, de 775 jours à 75 °C et de 584 jours à 90 °C. Ces temps sont bien

évidemment beaucoup trop longs pour une mise en œuvre industrielle du procédé de délamination CO_2-SC. Par conséquent, malgré un coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA ($1\text{-}2\times10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$) faisant partie des valeurs hautes de diffusivité du CO_2-SC dans un polymère ($0{,}01\text{-}10\times10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$) [3], la cinétique d'absorption reste limitante pour l'application du procédé de délamination CO_2-SC à des modules PV. Ainsi, il est nécessaire de mettre en œuvre un pré-traitement « diffusionnel » permettant l'accélération de la cinétique d'absorption.

III.7. Conclusion

Ce chapitre s'est consacré à la compréhension de la première étape du procédé de délamination CO_2-SC de modules PV ; l'absorption du CO_2 dans l'EVA. Dans un premier temps, la plage de fusion de l'EVA en milieu CO_2 (65-80 °C) a été déterminée. Cela a permis de fixer trois températures afin d'étudier l'influence de l'état physique du polymère sur les différentes étapes du procédé, une inférieure à la température de fusion (60 °C), l'une dans la zone de fusion (75 °C) et une au-delà (90 °C).

L'absorption a été étudiée grâce au suivi au cours du temps du gonflement de l'EVA en milieu CO_2-SC pour une pression opératoire variant de 60 à 200 bar. Ces mesures ont été effectuées in situ à partir d'une méthode originale couplant un autoclave de visualisation haute pression à une caméra, telle que décrite dans le chapitre 2.

L'absorption a été étudiée d'un point de vue thermodynamique afin de décrire l'équilibre de phase CO_2/EVA en déterminant la solubilité du fluide dans l'encapsulant. L'implémentation d'un modèle se basant sur l'équation d'état de Sanchez-Lacombe corrélé aux mesures de gonflement à l'équilibre a permis l'interpolation de la solubilité en fonction des conditions opératoires (pression, température). Celle-ci, pour une pression supérieure à 100 bar, est près de deux fois plus élevée à 60 °C (fraction volumique supérieure à 0,15) qu'à 90 °C (fraction volumique supérieure à 0,08). Cette donnée permet de faciliter la compréhension de l'étape suivante de moussage. Ensuite, l'influence de la structure multicouche du module PV sur la quantité de CO_2 absorbée a également été évaluée grâce à une mesure comparative du gonflement entre les deux couches d'EVA. Cette étude a mis en évidence une limitation du gonflement probablement générée par les contraintes mécaniques exercées par les matériaux d'interface, en particulier le verre, accentuée par le poids de celui-ci lorsqu'il est en position horizontale supérieure dans l'autoclave. Par conséquent, pour le reste de ce travail de thèse les échantillons de module PV observés *in situ* ont été positionnés avec le verre en position horizontale inférieure afin de limiter cet effet.

Pour pouvoir estimer le temps de mise en contact nécessaire de modules PV en milieu CO_2-SC, la cinétique d'absorption du CO_2 dans l'EVA a été étudiée grâce à la détermination du coefficient de diffusion. Celui-ci a été obtenu expérimentalement à partir de la solution aux équations de Fick pour une géométrie de feuille plane corrélée à la cinétique de gonflement. Cela a permis de démontrer que le coefficient de diffusion se stabilise à partir de 130 bar à des valeurs comprises entre 1,1 et $1{,}8\times10^{9}$ $m^2.s^{-1}$, à respectivement 60 et 90 °C. L'augmentation de la température permet de favoriser une cinétique de diffusion plus rapide. Par ailleurs, l'influence des interfaces d'un module PV en contact avec l'EVA (verre, face avant de la cellule, face arrière de la cellule et backsheet) sur la diffusivité du CO_2 a été étudiée. Les résultats ont mis en évidence une diffusion préférentielle du CO_2 à l'interface avec la face arrière de la cellule liée à la microstructure poreuse en aluminium de celle-ci. Tandis que les interfaces de la face avant du module PV (verre et face avant de la cellule) présentent une faible influence sur la cinétique de diffusion. Cela induit une diffusion nettement plus rapide pour la couche d'EVA en face arrière du module PV comparée à celle en face avant. Par conséquent, c'est la diffusion du CO_2 dans la feuille d'EVA en contact avec le verre qui est limitante pour la mise en œuvre du procédé.

À partir des valeurs mesurées de coefficient de diffusion, le temps de mise en contact de modules PV de taille réelle ($1\times1{,}6$ m²) a pu être estimée. L'extrapolation réalisée a mis en évidence des temps supérieurs à 500 jours pour le traitement de telles structures. Cela démontre que la diffusion est limitante pour la mise en œuvre du procédé et nécessite l'implémentation d'une étape de pré-traitement « diffusionnel ».

III.8. Références

[1] A. Briand, A. Leybros, C. Audoin, J.C. Ruiz, F. Lamadie, A. Grandjean, CO_2 absorption into a polymer within a multilayer structure: The case of poly(ethylene-co-vinyl acetate) in photovoltaic modules, The Journal of Supercritical Fluids. 179 (2022) 105380. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105380.

[2] M. Minelli, M.G. De Angelis, An equation of state (EoS) based model for the fluid solubility in semicrystalline polymers, Fluid Phase Equilibria. 367 (2014) 173–181. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.024.

[3] E. Kiran, J.A. Sarver, J.C. Hassler, Solubility and Diffusivity of CO_2 and N_2 in Polymers and Polymer Swelling, Glass Transition, Melting, and Crystallization at High Pressure. A Critical Review and Perspectives on Experimental Methods, Data, and Modeling, The Journal of Supercritical Fluids. (2021) 105378. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105378.

[4] B. Bonavoglia, G. Storti, M. Morbidelli, Modeling of the sorption and swelling behavior of semicrystalline polymers in supercritical CO_2, Industrial and Engineering Chemistry Research. 45 (2006) 1183–1200. https://doi.org/10.1021/ie050842c.

[5] Z. Yao, F. Zhu, Z. Chen, C. Zeng, K. Cao, Solubility of Subcritical and Supercritical Propylene in Semicrystalline Polypropylene, Journal of Chemical & Engineering Data. 56 (2011) 1174–1177. https://doi.org/10.1021/je101095s.

[6] E. Huang, X. Liao, C. Zhao, C.B. Park, Q. Yang, G. Li, Effect of Unexpected CO_2's Phase Transition on the High-Pressure Differential Scanning Calorimetry Performance of Various Polymers, ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 4 (2016) 1810–1818. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00008.

[7] Z. Lian, S.A. Epstein, C.W. Blenk, A.D. Shine, Carbon dioxide-induced melting point depression of biodegradable semicrystalline polymers, The Journal of Supercritical Fluids. 39 (2006) 107–117. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.02.001.

[8] J.A. Sarver, J.L. Sumey, M.L. Williams, J.P. Bishop, D.M. Dean, E. Kiran, Foaming of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate-co-carbon monoxide) and their blends with carbon dioxide, Journal of Applied Polymer Science. 135 (2018) 45841. https://doi.org/10.1002/app.45841.

[9] S. Ogier, Etude et optimisation de procédés d'encapsulation de cellules photovoltaïques, Université de Lorraine, 2017.

[10] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions, Macromolecules. 11 (1978) 1145–1156. https://doi.org/10.1021/ma60066a017.

[11] M.B. Kiszka, M.A. Meilchen, M.A. McHugh, Modeling high-pressure gas–polymer mixtures using the sanchez-lacombe equation of state, Journal of Applied Polymer Science. 36 (1988) 583–597. https://doi.org/10.1002/app.1988.070360311.

[12] F. Doghieri, G.C. Sarti, Nonequilibrium Lattice Fluids: A Predictive Model for the Solubility in Glassy Polymers, Macromolecules. 29 (1996) 7885–7896. https://doi.org/10.1021/ma951366c.

[13] M.A. Jacobs, F.K. Maartje, J.T.F. Keurentjes, Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide, Polymer. (2004).

[14] Z. Chen, K. Cao, Z. Yao, Z. Huang, Modeling solubilities of subcritical and supercritical fluids in polymers with cubic and non-cubic equations of state, The Journal of Supercritical Fluids. 49 (2009) 143–153. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.12.013.

[15] C. Panayiotou, I.C. Sanchez, Swelling of network structures, Polymer. 33 (1992) 5090–5093. https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90064-4.

[16] Y.-T. Shieh, Y.-G. Lin, Equilibrium solubility of CO_2 in rubbery EVA over a wide pressure range: Effects of carbonyl group content and crystallinity, Polymer. 43 (2002) 1849–1856. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00776-5.

[17] S.-U. Hong, Prediction of Polymer/Solvent Diffusion Behavior Using Free-Volume Theory, Industrial and Engineering Chemistry Research. 34 (1995) 2536–2544. https://doi.org/10.1021/ie00046a040.

[18] S. Areerat, E. Funami, Y. Hayata, D. Nakagawa, M. Ohshima, Measurement and prediction of diffusion coefficients of supercritical CO_2 in molten polymers, Polymer Engineering and Science. 44 (2004) 1915–1924. https://doi.org/10.1002/pen.20194.

[19] J.S. Vrentas, J.L. Duda, Diffusion in polymer–solvent systems. II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration, and molecular weight, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 15 (1977) 417–439. https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150303.

[20] H. Fujita, A. Kishimoto, Diffusion-controlled stress relaxation in polymers. II. Stress relaxation in swollen polymers, Journal of Polymer Science. 28 (1958) 547–567. https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202811806.

[21] A. Ben Said, C. Guinot, J.-C. Ruiz, A. Grandjean, P. Dole, C. Joly, Y. Chalamet, Modeling of supercritical CO_2 extraction of contaminants from post-consumer polypropylene: Solubilities and diffusion coefficients in swollen polymer at varying pressure and temperature conditions, Chemical Engineering Research & Design. 117 (2017) 95-95–109. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.10.020.

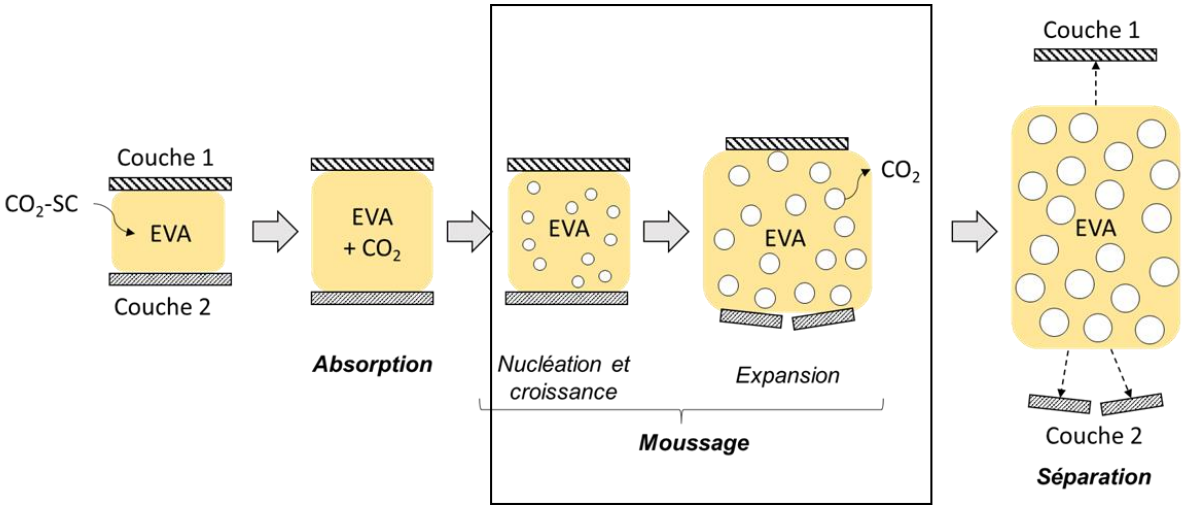
[22] L.N. Nikitin, M.O. Gallyamov, R.A. Vinokur, A.Y. Nikolaec, E.E. Said-Galiyev, A.R. Khokhlov, H.T. Jespersen, K. Schaumburg, Swelling and impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide, The Journal of Supercritical Fluids. 26 (2003) 263-263–273. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00183-3.

[23] J. Von Schnitzler, R. Eggers, Mass transfer in polymers in a supercritical CO_2-atmosphere, Journal of Supercritical Fluids. 16 (1999) 81–92. https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00020-0.

[24] Y. Kachi, T. Tsukahara, Y. Kayaki, T. Ikariya, J. Sato, Y. Ikeda, Raman spectral shifts of CO_2 as measure of CO_2-philicity of solutes in supercritical carbon dioxide, 2007. http://explore.bl.uk/primo_library/libweb/action/display.do?tabs=detailsTab&gathStatTab=true&ct=display&fn=search&doc=ETOCRN200180196&indx=1&recIds=ETOCRN200180196 (accessed December 9, 2019).

[25] A.V. Yazdi, E.J. Beckman, Design of Highly CO_2-Soluble Chelating Agents. 2. Effect of Chelate Structure and Process Parameters on Extraction Efficiency, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 2368–2374. https://doi.org/10.1021/ie960611t.

IV. **Chapitre 4.** *Le moussage* de l'EVA par CO_2 supercritique dans un module photovoltaïque



Plan du chapitre

IV. **Chapitre 4.** *Le moussage* de l'EVA par CO_2 supercritique dans un module photovoltaïque 139
IV.1. Introduction 142
IV.2. Nucléation 143
IV.2.1. Cinétique de nucléation 143
IV.2.2. La Théorie Classique de la Nucléation (CNT) 147
IV.2.3. Corrélation entre la densité et le rayon des bulles 150
IV.3. Influence des paramètres opératoires sur la nucléation et la croissance des bulles 151
IV.3.1. La pression 151
IV.3.2. La température 155
IV.3.3. La vitesse de dépressurisation 158
IV.3.4. Conclusion sur l'influence des paramètres opératoires 160
IV.4. Influence des interfaces sur le moussage de l'EVA 161
IV.4.1. La nucléation aux interfaces 161
IV.4.2. L'expansion de l'EVA 163
IV.4.3. Forces motrices de l'expansion 167
IV.5. Influence des paramètres opératoires sur les déformations 169
IV.5.1. La vitesse de dépressurisation 169
IV.5.2. La température 171
IV.5.3. La pression 173
IV.6. Conclusion 176
IV.7. Références 178

IV.1. Introduction

Après avoir étudié l'absorption du CO_2 dans l'EVA, première étape du procédé de délamination en milieu CO_2-SC, ce chapitre décrit la phase de moussage qui comprend l'étape de nucléation des bulles suivi de l'expansion du polymère due à une croissance rapide des bulles formées. La compréhension du moussage de l'EVA est déterminante pour expliquer le processus de séparation générée par ce dernier. Pour expliquer les séparations générées aux différentes interfaces, il est important de comprendre finement l'influence des interfaces et des paramètres opératoires (pression, température et vitesse de dépressurisation) sur le moussage de l'encapsulant. En effet, son contrôle doit permettre d'ajuster les modifications morphologiques de l'EVA et les contraintes mécaniques aux interfaces générées par ce processus afin d'optimiser la séparation finale aux différentes interfaces. Une partie des résultats présentés ici ont été publiés dans l'article «*Deformation-induced delamination of photovoltaic modules by foaming ethylene-vinyl acetate with supercritical CO_2* » dans la revue « *Journal of CO_2 utilization* » [1].

Le processus de moussage peut-être divisé en deux phases d'étude, celle correspondant à la formation des bulles (nucléation/croissance) et celle correspondant à l'expansion du polymère. Dans le cadre de ce chapitre, les mécanismes mis en jeu ont été étudiés pour différents états du polymère, à différentes températures ; en-dessous (60 °C), au sein (75 °C) et au-dessus de la plage de fusion (90 °C). Cependant, le polymère moussé devient instable au-delà du point de fusion [2–5] (Figure IV-1) et limite son étude post-traitement que ce soit au niveau de sa morphologie ou de son expansion. L'étude ex-situ conduirait à des erreurs d'interprétation pour les températures situées au-delà de la fusion du polymère.

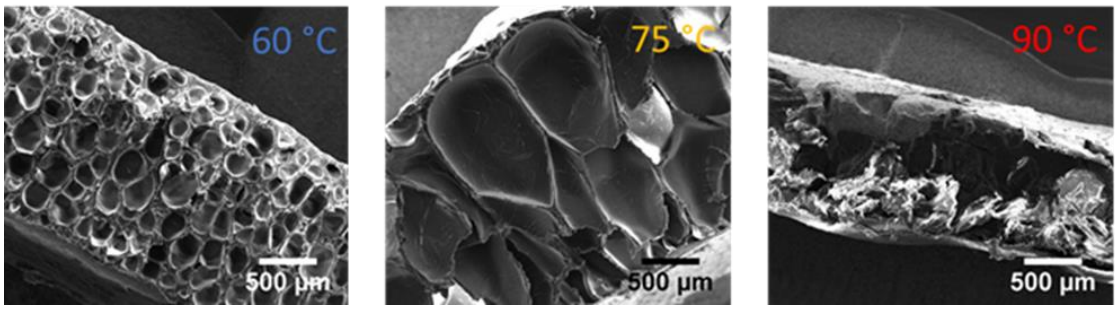


Figure IV-1 : *Influence de la température sur la stabilité de la mousse d'EVA après dépressurisation (P=150 bar et V_{dep}=1,7 bar.s^{-1}).*

Par conséquent, les caractérisations *in situ*, tel que le dispositif mis en œuvre dans le cadre de ce travail (cf. Chapitre 2 §II.4.3 et §II.6), constituent ici un élément essentiel pour la compréhension du processus de moussage, seconde étape du procédé de délamination CO_2-SC

Dans un premier temps, le mécanisme de formation des bulles est décrit en se basant sur les principes de la théorie classique de nucléation (CNT) (cf. §IV.2). Les mesures *in situ* réalisées à l'échelle microscopique pour la description de l'influence des paramètres opératoires sur le rayon et la densité de bulles formées dans l'EVA sont ainsi discutées et comparées aux valeurs calculées à partir du modèle se basant sur la CNT (cf. §IV.3). Ensuite, l'influence des interfaces sur la nucléation et les déformations est décrite (cf. §IV.4). Enfin, les effets des paramètres opératoires sur l'expansion de l'encapsulant sont détaillés (cf. §IV.5).

IV.2. Nucléation

Pour rappel, comme décrit dans la synthèse bibliographique (cf. Chapitre 1 §I.4.1), les bulles se forment grâce à la nucléation. Celle-ci est définie comme la première formation aléatoire d'une phase thermodynamique distincte. La force motrice d'une telle transformation est la différence d'énergie libre entre la phase parente (nucleus) et la phase fille (bulle). Lorsque la discussion se rapporte à une observation, le terme « bulle » est utilisé, tandis que lorsque celle-ci se rapporte à la Théorie Classique de Nucléation (CNT) et aux calculs associés le terme « nucleus » est utilisé.

IV.2.1. Cinétique de nucléation

Les cinétiques d'apparition des bulles ont été étudiées via le dispositif in situ pour différentes conditions de pression, température et vitesse de dépressurisation. Les échantillons utilisés pour l'observation des bulles sont des échantillons EVA/backsheet/EVA **(type E2-Tableau II-2)** (cf. Chapitre 2 §II.6).

La **Figure IV-2** montre visuellement l'évolution du nombre de bulles formées dans l'EVA au cours du temps pour deux vitesses de dépressurisation (1,7 et 2,7 bar.s^{-1}). Cette figure montre que pour la vitesse de dépressurisation de 1,7 bar.s^{-1}, des bulles apparaissent principalement entre quatre et six secondes, tandis que pour 2,7 bar.s^{-1}, il n'y a plus de nouvelles bulles détectées dès une seconde. Cela traduit une différence de cinétique de nucléation en fonction des paramètres opératoires.

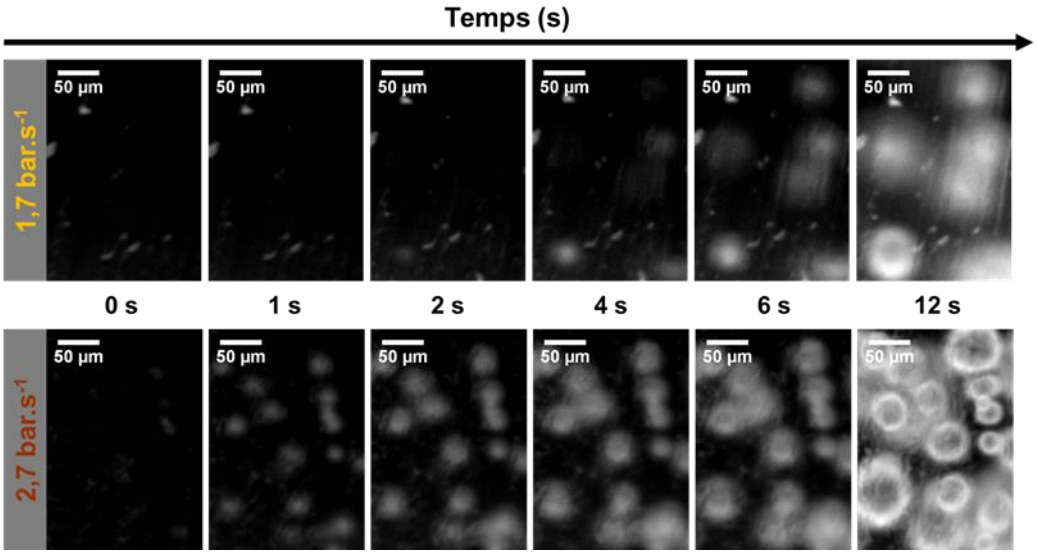


Figure IV-2 : *Images des bulles formées dans l'EVA au cours du temps (de gauche à droite), lors de la phase de nucléation, pour deux vitesses de dépressurisation :1,7 et 2,7 bar.s^{-1} ; à P=150 bar et T=75 °C.*

Pour chaque essai, le temps de première détection des bulles ($t_{d.nuc}$) et le temps final de nucléation ($t_{f.nuc}$) sont relevés comme présenté sur la **Figure IV-3**. Cette détermination est réalisée afin d'évaluer l'impact des conditions opératoires sur la cinétique de nucléation et estimer la durée de nucléation ($\Delta t_{nuc} = t_{f.nuc} - t_{d.nuc}$), paramètre nécessaire à la mise en œuvre de la CNT **(Eq. IV.1)**. La **Figure IV-3** présente également la méthode de détermination de la densité de bulles maximale (N_{max}) avec l'incertitude de mesure qui y est associée (ΔN_{max}). Par la suite, les graphiques présentent les valeurs de densité de bulles maximale en échelle logarithmique. Ce mode de représentation ne permet pas de visualiser les barres d'erreur variant entre 5 et 20 % de la valeur.

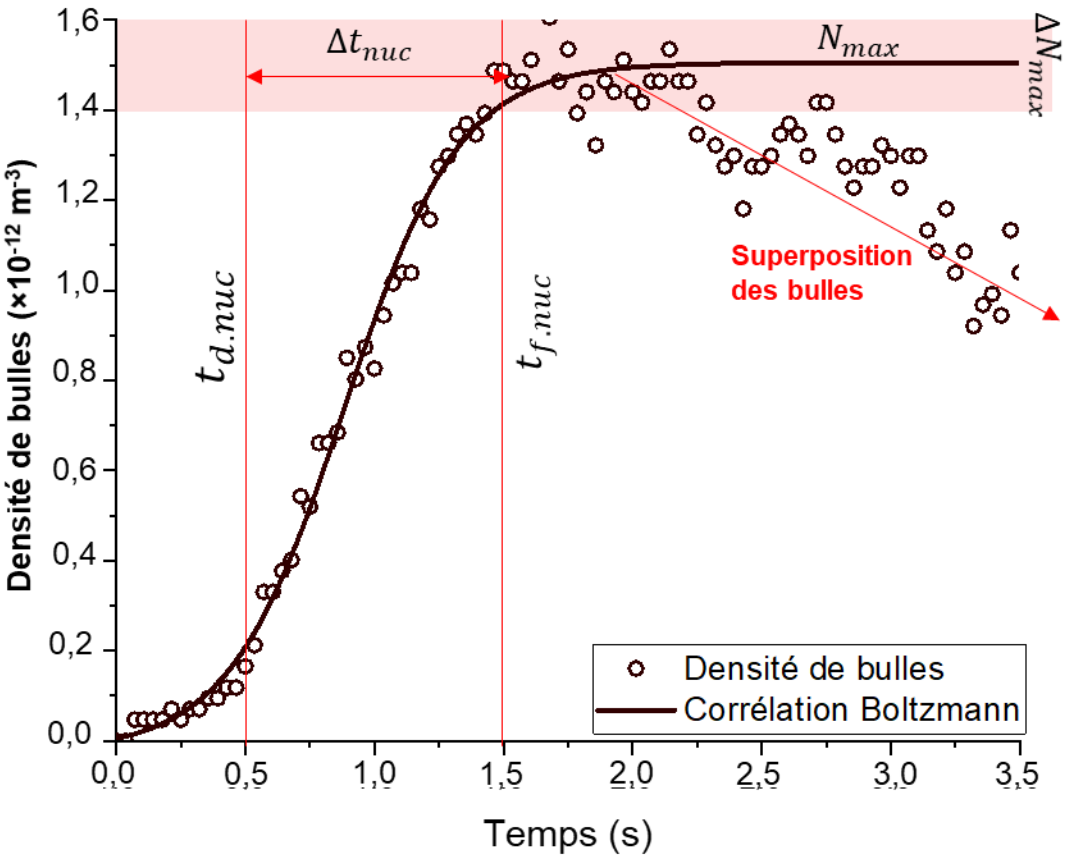


Figure IV-3 : *Évolution de la densité de bulles mesurée en fonction du temps, exemple pour l'expérimentation à 150 bar, 75 °C et 2,7 bar.s^{-1}.*

Le contraste est faible lorsque les premières bulles apparaissent. Ainsi, l'incertitude sur la détermination de $t_{d.nuc}$ est relativement importante. De plus, lorsque la croissance devient importante les bulles se superposent. Ainsi, les bulles en arrière-plan ne sont plus comptées et la densité de bulles mesurée décroît. Grâce à cette méthode, la durée de nucléation (Δt_{nuc}) a pu être estimée pour les différentes expérimentations. Celui-ci semble constant pour une température opératoire donnée (75 °C). La durée de nucléation a ainsi été évaluée en fonction de la température opératoire (**Figure IV-4**).

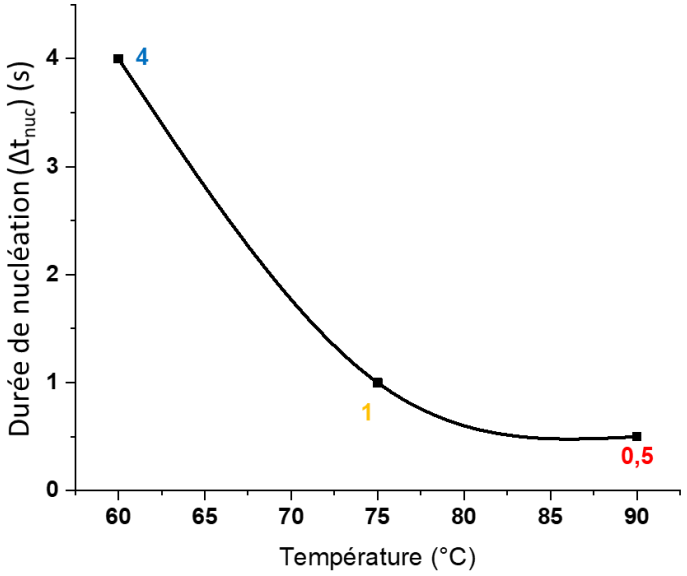


Figure IV-4 : *Évolution de la durée de nucléation (Δt_{nuc}) en fonction de la température (à 150 bar et 1,7 bar.s^{-1})*

Contrairement à la durée de nucléation (Δt_{nuc}) qui est constant à température fixée, le temps de démarrage de nucléation ($t_{d.nuc}$) et le temps de nucléation final ($t_{f.nuc}$) sont fortement impactés par les paramètres opératoires. L'évolution des temps de nucléation finaux en fonction des conditions opératoires est présentée en **Figure IV-5.** Ceux-ci sont déterminés pour les valeurs de paramètres opératoires évaluées expérimentalement (points sur la **Figure IV-5**). Ce temps est calculé à l'aide d'une interpolation par splines cubiques sur Origin® pour les valeurs non évaluées expérimentalement (lignes sur la **Figure IV-5)**. Les résultats montrent que le temps de nucléation final, comme illustré précédemment (**Figure IV-2**), est plus court lorsque la vitesse de dépressurisation augmente, passant de 21 s (0,9 bar.s^{-1}) à 1,5 s (2,7 bar.s^{-1}). Une tendance similaire est observée pour l'effet de la température, avec un abaissement de 13 s (60 °C) à 1 s (90 °C), ou encore pour la pression avec un temps total de 30 s à 100 bar contre 1,1 s à 200 bar.

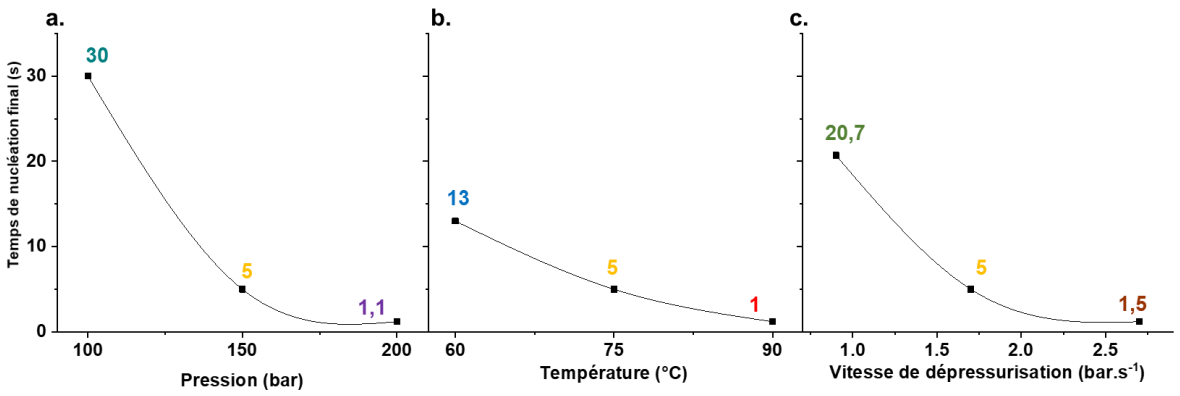


Figure IV-5 : *Évolution du temps de nucléation final ($t_{f.nuc}$) en fonction de (a) la pression (à 75 °C et 1,7 bar.s^{-1}), (b) la température (à 150 bar et 1,7 bar.s^{-1}) et (c) la vitesse de dépressurisation (à 75 °C et 150 bar).*

Ce constat laisse supposer l'existence d'une barrière d'énergie d'activation cinétique nécessaire pour la formation de nuclei. Cette énergie d'activation diminuerait avec une augmentation de la température, de la pression ou de la vitesse de dépressurisation. Celle-ci pourrait être liée à l'évolution des propriétés viscoélastiques du polymère. Ces observations sont en accord avec la littérature, où un temps d'apparition plus court a été évalué en fonction de la vitesse de dépressurisation d'environ 25 s (1 bar.s^{-1}) à 1 s (18 bar.s^{-1}) [6], comme en fonction de la pression [7], avec une diminution de 0,3 s à 0,07 s entre 100 et 150 bar ; ou encore en fonction de la température [8], avec une diminution de 12 s à 2 s entre 125 °C et 165 °C. En effet, la période de contrôle du moussage des polymères en milieu CO_2-SC par la viscosité, décrite par *Taki* [6]; au cours de laquelle la nucléation se déroule, peut devenir plus longue selon les paramètres opératoires mis en œuvre. Ce phénomène observé *in situ* sur des polymères liquides [6–8] semble être accentué dans le cas d'un polymère solide. En effet, des expériences effectuées sur un polymère caoutchouteux ($T > T_g$) proche de l'EVA (poly(éthylène-co-acétate de vinyle-co-monoxyde de carbone - EVACO) [9] en fonction de la température, ont montré l'influence de la rigidité sur la capacité du polymère à être moussé ou non par le CO_2. En effet, en-dessous du point de fusion, la rigidité du polymère est plus élevée et semble pouvoir aller jusqu'à bloquer la formation de bulles [9].

IV.2.2. La Théorie Classique de la Nucléation (CNT)

La théorie classique de nucléation (CNT) est, à ce jour, la théorie la plus utilisée pour décrire la nucléation dans les polymères moussés par CO_2-SC. Celle-ci permet le calcul de la densité totale de nuclei formés (N_{tot} en nuclei.m^{-3}). Cette grandeur est calculée dans l'objectif d'être comparée à la densité de bulles maximale mesurée *in situ* (N_{max}). Sur la base des

observations de la cinétique de nucléation, précédemment détaillées dans le paragraphe IV.2.1, une modification du modèle classique de la CNT [10] (voir également Chapitre 1 §I.4.1.1) est formulée dans ce paragraphe. Celle-ci propose de considérer les grandeurs temporelles de nucléation (Δt_{nuc} et $t_{f.nuc}$).

N_{tot} est le produit de la durée de nucléation (Δt_{nuc} en s) par la vitesse de la densité nucléation homogène des bulles (N_0 en nuclei.m^{-3}.s^{-1}) **(Eq. IV.1)**.

$$N_{tot} = N_0 \Delta t_{nuc} \qquad \textbf{(Eq. IV.1)}$$

N_0 est fonction de la barrière énergétique de nucléation homogène (ΔG^*_{homo} en J) **(Eq. IV-2)**.

$$N_0 = \emptyset_1 f_0 exp\left(\frac{-\Delta G^*_{homo}}{kT}\right) \qquad \textbf{(Eq. IV-2)}$$

où $\emptyset_1$ désigne la fraction volumique de fluide, déterminée grâce à la SL-EoS, dans le mélange CO_2/EVA (cm^3 de CO_2/ cm^3 d'EVA), k la constante de Boltzmann et T la température (K). f_0 est un facteur pré-exponentiel ajusté expérimentalement [11], en minimisant l'écart-absolu entre N_{tot} et N_{max} pour le point expérimental nominal (75 °C , 150 bar, 1,7 bar.s^{-1}). La valeur ayant permis la minimisation optimale de l'écart-absolu avec l'expérience est de 8×10^{14}.

Le calcul de la barrière énergétique de nucléation homogène (ΔG^*_{homo}) s'effectue selon la relation suivante **(Eq. IV.3).**

$$\Delta G^*_{homo} = \frac{16\pi {\gamma_{bp}}^3}{3\Delta P^2} \qquad \textbf{(Eq. IV.3)}$$

où γ_{bp} est la tension interfaciale (en N.m^{-1}) entre la bulle et le polymère et ΔP (Pa) la variation de pression imposée lors de la dépressurisation. Pour prendre en considération l'influence de la vitesse de dépressurisation (dP/dt en Pa.s^{-1}) sur la barrière énergétique de nucléation (ΔG^*_{homo}) la variation de pression (ΔP) est corrigée (ΔP_{corr}) en considérant le temps final de nucléation ($t_{f.nuc}$) **(Eq. IV.4)** [6].

$$\Delta P_{corr} = \Delta P - \frac{dP}{dt} t_{f.nuc} \qquad \textbf{(Eq. IV.4)}$$

Compte tenu de l'absence de données expérimentales dans ces conditions opératoires, la tension interfaciale CO_2/EVA a été calculée sur la base du modèle de *Poser et al.* [12] et *Siripurapu et al* [13] mettant en œuvre la SL-EoS (décrite et exploitée Chapitre 3 §III.3.1 et §III.3.2). Cette grandeur nécessaire pour le calcul de la densité totale de nuclei (N_{tot}), est calculée pour chaque combinaison de paramètres opératoires à partir de paramètres physiques

intermédiaires définis et calculés exclusivement à partir du modèle SL-EoS ajusté Chapitre 3 (Eq.III-1 à Eq.III.12) **(Eq. IV-5)**. Ce paramètre varie entre 6 et 7,5 mN.m^{-1} selon les paramètres opératoires (cf. Annexe 3).

$$\gamma_{bp} = 2^{1/2} \frac{\left|\left[{F_1}^{1/2} + {F_2}^{1/2}(\Delta\rho_2/\Delta\rho_1)\right]\right|}{v_1^*} \int_{\emptyset_1^I}^{\emptyset_1^{II}} \hat{\rho}\, \Delta a^{1/2} d\emptyset_1 \qquad \textbf{(Eq. IV-5)}$$

où $v_i^* = M_i/\rho_i^*$ est le volume molaire (m^3.mol^{-1}) occupé par le composé i (ici i=1 correspond au CO_2 et i=2 correspond à l'EVA). $F_i = 0{,}17 P_i^* (v_i^*)^{8/3}$ correspond aux interactions attractives d'un composé avec lui-même [12]. Les densités ρ_i^* (kg.m^{-3}) et les pressions réduites P_i^* (Pa) des deux espèces (CO_2 et EVA-28) utilisées ici sont celles données dans le **Tableau III-1** (cf. Chapitre 3 §III.3.1).

$\Delta\rho_i$ est la différence de densité du composé i entre les deux phases coexistantes séparées par une ligne, considérée d'épaisseur nulle. La première phase (I) correspond à la bulle formée composée uniquement de CO_2 ($\rho_1^I = \hat{\rho}_1 \rho_1^*$ et $\rho_2^I = 0$), tandis que la deuxième phase (II) correspond au mélange CO_2/polymère ($\rho_1^{II} = \hat{\rho}\rho_1^*$ et $\rho_2^{II} = \hat{\rho}\rho_2^*$).

Δa est la variation de la densité d'énergie libre interfaciale (J.m^{-3}) entre les deux phases **(Eq. IV-6)**.

$$\Delta a = \hat{\rho}\left[g - \left(\frac{\emptyset_1}{v_1^*}\right)\mu_1^e - \left(\frac{\emptyset_2}{v_2^*}\right)\mu_2^e\right] \qquad \textbf{(Eq. IV-6)}$$

où μ_i^e est le potentiel chimique (en J.mol^{-1}) à l'équilibre du composé i. Le terme g définit l'énergie libre de Gibbs d'une région interfaciale homogène (en J.m^{-3}) **(Eq. IV-7)**.

$$g = -\hat{\rho}P^* + P/\hat{\rho} + kT\left[\frac{(1/\hat{\rho} - 1)\ln(1-\hat{\rho})}{v_1^*/v_2^*} + \frac{\ln(\hat{\rho})}{v_{12}^*} + \frac{\emptyset_1 \ln(\emptyset_1)}{v_1^*} + \frac{\emptyset_2 \ln(\emptyset_2)}{v_2^*}\right] \qquad \textbf{(Eq. IV-7)}$$

où $v_{12}^* = \emptyset_1 v_1^* + \emptyset_2 v_2^* - \emptyset_1\emptyset_2 K_{ij}(v_1^* + v_2^*)$ est le volume unitaire occupé par le mélange CO_2/polymère. Ces paramètres ont été précédemment déterminés lors de l'étude de l'absorption du CO_2 dans l'EVA (cf. Chapitre 3 §III.3.2).

Le rayon critique des nuclei formés (r_c en m) peut être calculé à partir de la relation suivante **(Eq. IV-8)**. Ce paramètre varie entre 0,5 et 1,5 nm selon les paramètres opératoires (cf. Annexe 3).

$$r_c = 2\gamma_{bp}/\Delta P_{corr} \qquad \textbf{(Eq. IV-8)}$$

IV.2.3. Corrélation entre la densité et le rayon des bulles

À partir de l'ensemble des mesures expérimentales in situ, une relation maitresse entre la densité de bulles maximale (N_{max} en m^{-3}) et le rayon des bulles formées à la fin de la nucléation ($\overline{R_{eq}}$, m), a été mise en évidence (**Figure IV-6**).

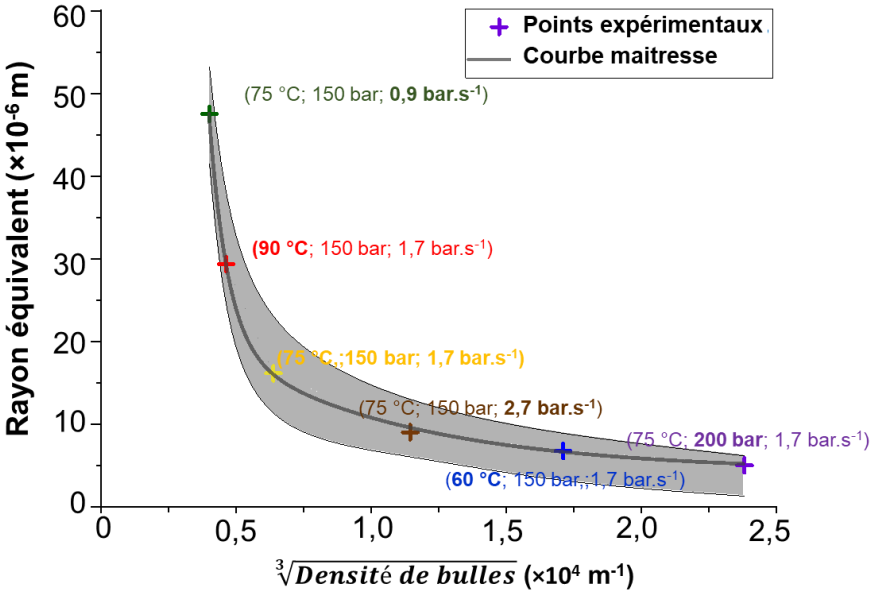


Figure IV-6 : *Évolution du rayon équivalent moyen des bulles formées à la fin de la nucléation en fonction de la racine cubique de la densité de bulles à partir des données mesurées pour les différentes expériences de moussage. Les données expérimentales sont corrélées à une fonction exponentielle décroissante (Eq. IV-9) – la surface grise représente l'écart-interquartile des mesures de rayon.*

Les données expérimentales, quels que soient les paramètres opératoires, corrèlent bien ($R^2 > 0{,}999$) avec une fonction exponentielle décroissante **(Eq. *IV-9*).**

$$\overline{R_{eq}} = A_1\, exp\left(-\frac{\sqrt[3]{N_{max}}}{b_1}\right) + A_2 exp\left(-\frac{\sqrt[3]{N_{max}}}{b_2}\right) + \overline{R_{min}} \qquad \textbf{(Eq. IV-9)}$$

où A_1, A_2, b_1 et b_2 sont des paramètres d'ajustement expérimentaux, et $\overline{R_{min}} = \lim_{N_{max}\to\infty} \overline{R_{eq}}$, est le rayon équivalent moyen minimal atteignable.

Les valeurs de ces paramètres sont listées dans le **Tableau IV-1**. L'utilisation de cette relation permet par la suite d'interpoler le rayon moyen des bulles formées à partir de la densité de bulles calculée grâce à la CNT (N_{tot} - **(Eq. IV.1)**). En effet, en substituant la densité de bulles maximale mesurée (N_{max}- **(Eq. IV-9)**) par la densité de bulles calculée grâce à la CNT (N_{tot}) il est possible d'estimer « un rayon équivalent CNT ».

Tableau IV-1 : *Paramètres obtenus grâce à l'ajustement des données expérimentales avec la courbe maitresse suivant une fonction exponentielle décroissante (Eq. IV-9).*

Symbole du paramètre	Valeur du paramètre
A_1	$1{,}01 \times 10^{-2}$ m
A_2	$2{,}71 \times 10^{-5}$ m
b_1	683 m^{-1}
b_2	7037 m^{-1}
$\overline{R_{min}}$	$4{,}18\times10^{-6}$ m

À partir de ces données, la plus petite taille de bulles de CO_2 formées dans l'EVA est estimée à un rayon équivalent moyen de 4,2 µm. Cette valeur coïncide avec la plus petite valeur de taille de pores mesurée par *Jacobs et al*. sur un EVA-40 avec un rayon de 4 µm [14]. Cette relation, purement empirique, pourrait être reliée à des paramètres physiques telles que les propriétés viscoélastiques du matériau dans le cadre d'une étude spécifique.

IV.3. Influence des paramètres opératoires sur la nucléation et la croissance des bulles

L'ensemble des mesures, visant à caractériser les mécanismes de nucléation et croissance des bulles dans l'EVA en milieu CO_2 supercritique, a permis d'identifier l'influence des paramètres opératoires ; à savoir la température, la pression et la vitesse de dépressurisation, sur la densité et la taille des bulles générées.

IV.3.1. La pression

IV.3.1.1 Mesures expérimentales

Les bulles observées se forment au cœur de l'EVA à 150 et 200 bar (**Figure IV-7.c-d**), tandis qu'à 100 bar elles ne se forment qu'à l'interface avec le backsheet (**Figure IV-7.b**), utilisé ici comme film barrière. Par ailleurs, **la Figure IV-7** montre que la densité et la taille de bulles dépendent fortement de la pression. La taille des bulles formées en fin de nucléation diminue d'un rayon équivalent moyen de 16 µm (150 bar) à 5 µm (200 bar). A contrario, la densité de bulles augmente de $2{,}6.10^{11}$ à $1{,}3.10^{13}$ bulles.m^{-3} entre 150 et 200 bar. Ainsi l'augmentation de la pression implique la formation d'un plus grand nombre de bulles de plus petite taille.

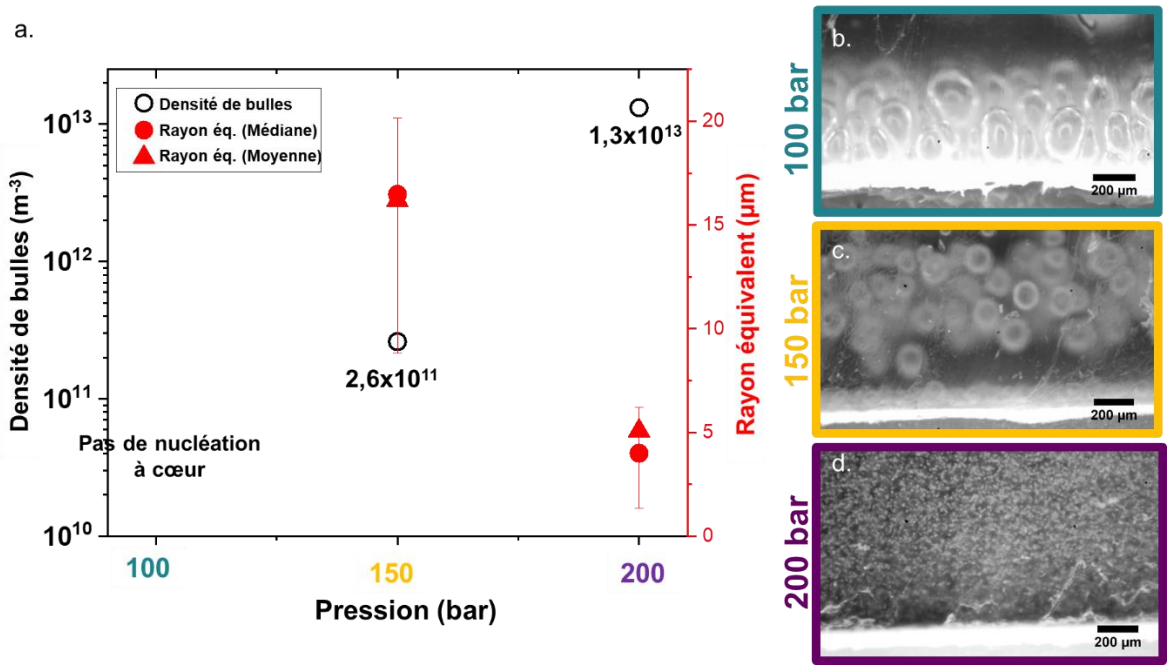


Figure IV-7 : *Mesures des bulles formées dans l'EVA en fonction de la pression opératoire (T=75 °C et V_{dep}=1,7 bar.s^{-1}).* ***(a)*** *Densité de bulles maximale (expérimentale) (noir-ordonnée à gauche) et rayon équivalent (rouge-ordonnée à droite) où les barres d'erreur représentées désignent l'écart interquartile. Les images acquises correspondent aux mesures représentées pour une pression de* ***(b)*** *100 bar,* ***(c)*** *150 bar et* ***(d)*** *200 bar.*

À 150 bar, la vitesse de croissance a été évaluée à 2,4 µm.s^{-1}. Elle n'a pas pu être déterminée, ni à 200 bar, car la densité de bulles élevée engendre un recouvrement quasi-instantané des sphères ne permettant pas la mesure au cours du temps de la taille de bulles, ni à 100 bar, du fait de l'absence de formation de bulles à cœur de l'EVA. Toutefois, la tendance observée dans la littérature décrit une augmentation de la vitesse de croissance des bulles avec l'augmentation de la pression [7].

IV.3.1.2 Comparaison à la CNT

Cet effet de la pression sur l'augmentation de la densité de bulles formées peut être expliqué par l'abaissement, par un facteur 10 entre 100 et 200 bar de la barrière énergétique de nucléation homogène (ΔG^*_{homo}) (**Figure IV-10**), en accord avec les calculs issus de la théorie classique de nucléation (CNT) .

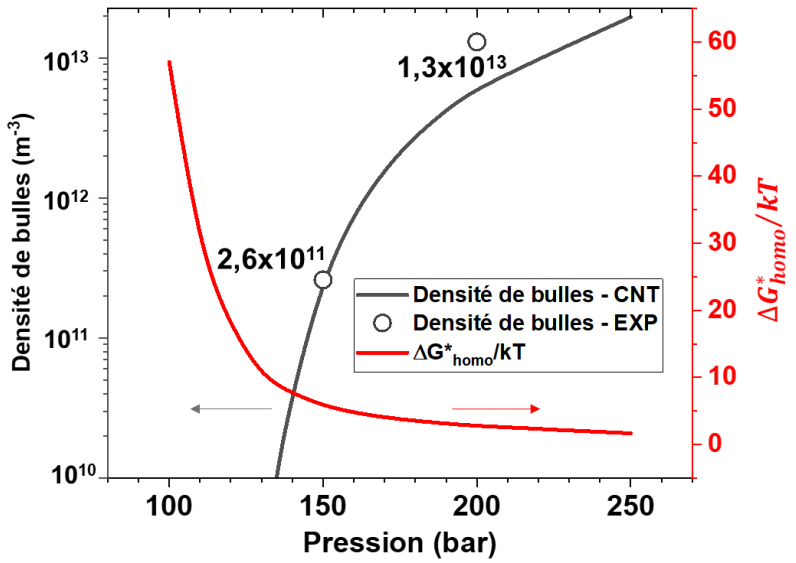


Figure IV-8 : *Évolution de la densité de bulles (gris – échelle à gauche), calculée par la CNT (lignes) et mesurée expérimentalement (points), et de la barrière énergétique de nucléation homogène (rouge – échelle à droite) en fonction de la pression, à 75 °C et 1,7 bar.s^{-1}.*

Il existe un écart d'un facteur 2 à 200 bar entre la densité de bulles mesurée expérimentalement et celle calculée par la CNT. Toutefois, les résultats issus des calculs restent dans le même ordre de grandeur que les mesures expérimentales et permettent de décrire les tendances associées à la variation de la pression. En effet, l'augmentation de la pression favorise la nucléation et donc la formation d'un nombre plus important de bulles.

Cette théorie permet également de mettre en évidence l'existence d'une pression seuil de nucléation homogène. Cette pression seuil correspond à la pression pour laquelle aucune bulle d'un rayon inférieur à la moitié de l'épaisseur de la feuille d'EVA (300 µm) n'est formée. À partir de la relation qui relie la densité de bulles et le rayon moyen des bulles **(Eq. IV-9)** et de l'évolution de la densité de bulles en fonction de la pression (**Figure IV-8**), il est possible de relier le rayon moyen de bulles à la variation de pression et donc de déterminer cette pression seuil (**Figure IV-9**). Celle-ci semble être comprise entre 130 et 140 bar.

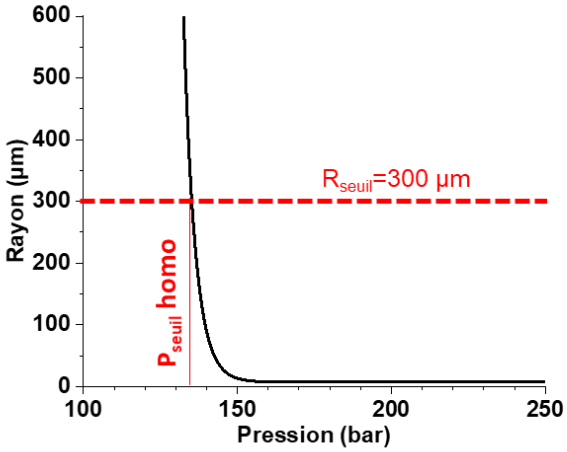


Figure IV-9 : *Évolution du rayon des bulles formées, calculé par la CNT couplé à la relation maitresse (Eq. IV-9) en fonction de la pression, à une température de 75 °C et une vitesse de dépressurisation de 1,7 bar.s^{-1}.*

En-dessous de la pression seuil, seule se produit la nucléation hétérogène. Elle est induite par un abaissement de la barrière énergétique de nucléation grâce à la présence d'hétérogénéités, telle qu'une interface (**Figure IV-10**). Cela s'illustre notamment pour l'expérience de moussage à 100 bar où les bulles se forment uniquement à l'interface EVA/backsheet (**Figure IV-7.b**).

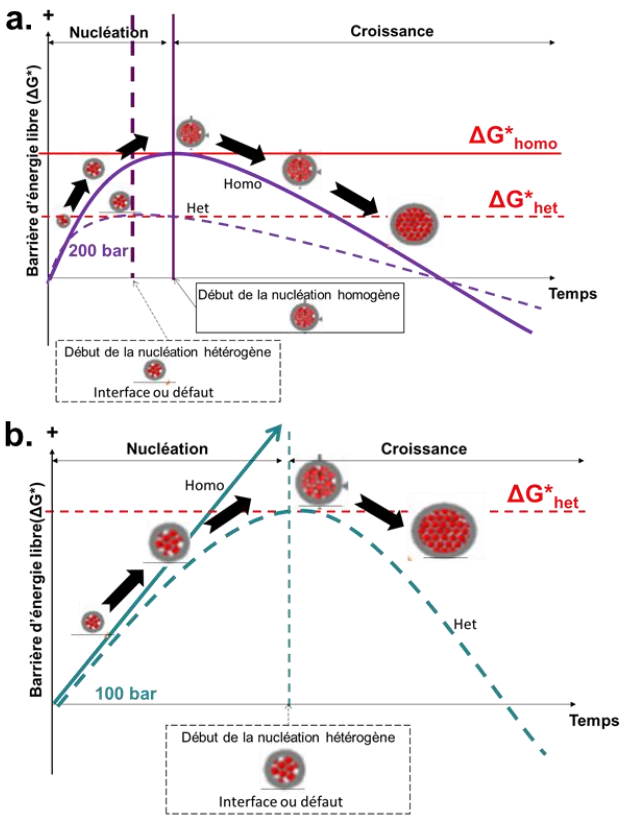


Figure IV-10 : *Description en terme de barrière énergétique de nucléation, de l'effet de la pression, à* ***(a)*** *200 et* ***(b)*** *100 bar, sur la nucléation homogène (homo) et hétérogène (het).*

IV.3.2. La température

IV.3.2.1 Mesures expérimentales

La vitesse de croissance des bulles augmente avec la température de 2,4 µm·s^{-1} (75 °C) à 4 µm·s^{-1} (90 °C) (**Figure IV-11.a**). Elle n'a pas pu être mesurée à 60 °C car la densité de bulles élevée empêche la mesure de la taille de bulles au cours du temps, de manière identique à l'expérimentation à 200 bar (cf. §IV.3.1.1). L'augmentation de la vitesse de croissance avec la température s'explique par l'abaissement de la rigidité du polymère lorsque la température augmente [9,15] (cf. Annexe 2), couplée à l'augmentation du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA [16] (cf. Chapitre 3 §III.4.3). Par ailleurs, l'augmentation de la température, conduit à la formation de moins de nuclei menant à une densité de bulles plus faible d'un facteur 50, passant de 5×10^{12} bulles.m^{-3} (60 °C) à 1×10^{11} bulles.m^{-3} (90 °C) (**Figure IV-11.b**). Cela est en adéquation avec les observations de la littérature [11]. Cette diminution du nombre de nuclei formés conduit à l'augmentation du rayon équivalent des bulles en fin de nucléation (premiers points expérimentaux sur la **Figure IV-11.a**), de 7 µm (60 °C) à 16 µm (75 °C) et 30 µm (90 °C). L'effet de la température est donc opposé à celui de la pression : une augmentation de la température implique moins de bulles de plus grande taille.

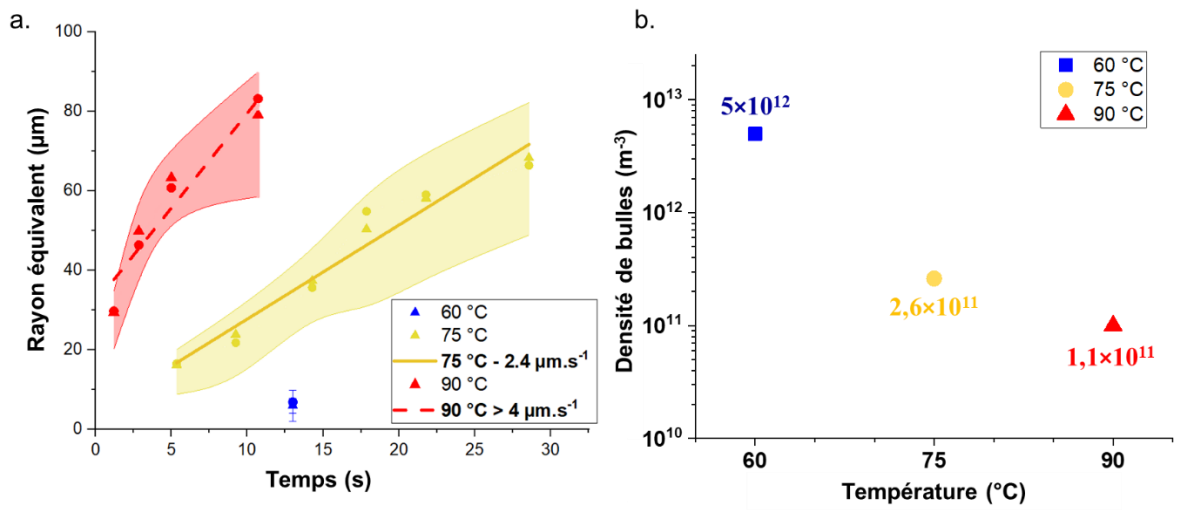


Figure IV-11 : *Mesures des bulles formées en fonction de la température (P=150 bar et V_{dep}=1,7 bar.s^{-1}) évoluant de 60 à 90 °C .* ***(a)*** *Évolution du rayon équivalent (o=médiane ; Δ=moyenne) au cours du temps de dépressurisation où l'enveloppe d'erreur représente l'écart interquartile des mesures. Le premier point représenté pour chaque série correspond au temps de nucléation final.* ***(b)*** *Évolution de la densité de bulles maximale en fonction de la température.*

IV.3.2.2 Comparaison à la CNT

La diminution de la densité de bulles en fonction de la température peut être en premier ordre expliqué par la diminution de la solubilité du CO_2 dans l'EVA avec l'augmentation de la température (d'un facteur 2 à 150 bar entre 60 et 90 °C, cf. Chapitre 3 §III.3.3) [11]. En second ordre, l'augmentation modérée de la barrière énergétique de nucléation homogène (ΔG^*_{homo}) avec la température contribue également à la diminution du nombre de nuclei formés (**Figure IV-12**). La diminution de ΔG^*_{homo} est principalement due à l'augmentation de la tension interfaciale en fonction de la température (cf. Annexe 3).

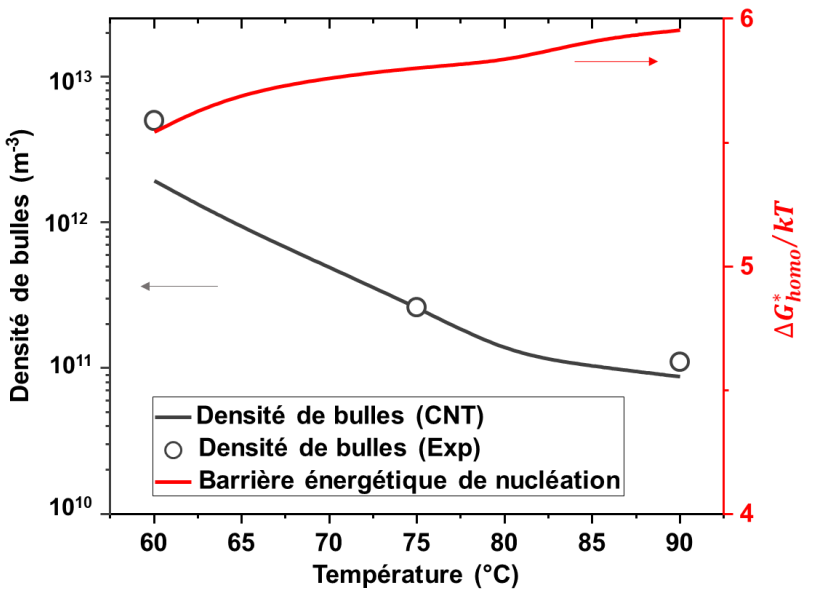


Figure IV-12 : *Évolution de la densité de bulles (gris – échelle à gauche), calculée par la CNT (lignes) et mesurée expérimentalement (points), et de la barrière énergétique de nucléation homogène (rouge – échelle à droite) en fonction de la température, à 150 bar et 1,7 bar.s^{-1}.*

Il existe un écart, d'un facteur supérieur à 2 à 60 °C, entre la valeur mesurée expérimentalement et celle calculée à partir de la CNT. Cet écart à 60 °C, pourrait être expliqué par la contribution des cristallites, en tant qu'agents de nucléation hétérogène, non prise en compte dans le modèle considérant uniquement la nucléation homogène. En effet, les cristallites agissent comme des sites de nucléation hétérogène [17] pour plusieurs raisons ; la présence d'une interface hétérogène en surface du cristallite [18], une zone de sursaturation entre la zone cristalline et amorphe [4] ou encore des contraintes mécaniques générées par la présence des cristaux favorisant la formation de nuclei [19]. Par conséquent, en-dessous de la plage de fusion (60 °C) cet effet peut-être important et augmenter de façon significative la densité de nuclei formés. Par ailleurs, dans notre modèle les propriétés viscoélastiques du polymère ne sont pas prises en compte. Or ces dernières sont fortement influencées par la température et ont-elles-même une forte influence sur le moussage des polymères en milieu CO_2-SC [9]. Cela met en avant une limitation de la CNT pour l'étude du moussage de polymères solides en milieu CO_2-SC. En effet, ce modèle de nucléation ne prend pas en compte l'influence des propriétés viscoélastiques et l'état physique du polymère. L'ajout de termes relatifs aux caractéristiques physiques du polymère solide permettrait d'améliorer le modèle.

IV.3.3. La vitesse de dépressurisation

IV.3.3.1 Mesures expérimentales

La **Figure IV-13** montre l'évolution de la taille et de la morphologie des bulles au cours du temps permettant d'évaluer l'influence de la vitesse de dépressurisation sur leur croissance. Les bulles ont tendance à se former en arrière-plan, en particulier pour les temps d'observation élevés (supérieurs à 20 secondes), car le CO_2 s'échappe de la surface par diffusion vers l'extérieur. Cela peut être gênant pour l'observation car les bulles formées en arrière-plan possèdent un contour moins bien défini. Cela est bien visible lors de la comparaison entre les images obtenues à 0,9 et 2,7 bar.s^{-1} (**Figure IV-13**) où pour une vitesse de dépressurisation de 0,9 bar.s^{-1} les bulles apparaissent en profondeur avant de croitre et atteindre la surface du polymère, générant ainsi un meilleur contraste lumineux avec l'EVA. L'erreur de mesure générée par ce phénomène sur la phase de croissance ne permet pas de dégager de tendance sur l'évolution de la vitesse de croissance des bulles en fonction de la vitesse de dépressurisation (**Figure IV-14.a**). La littérature indique que celle-ci augmente avec la vitesse de dépressurisation [6–8].

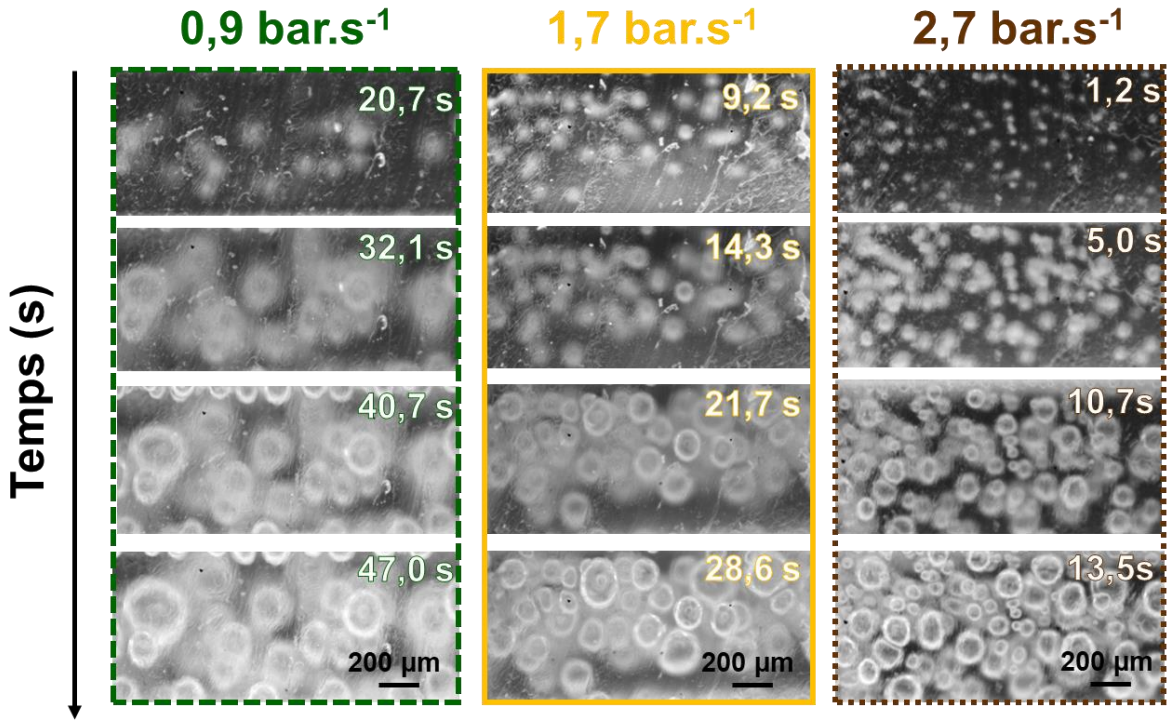


Figure IV-13 : *Images des bulles formées dans l'EVA au cours du temps (de haut en bas) pour différentes vitesses de dépressurisation (de gauche à droite) pour une température de 75 °C et une pression de 150 bar.*

La **Figure IV-14** montre que le rayon équivalent des bulles en fin de nucléation (premiers points expérimentaux sur la **Figure IV-14.a**) diminue de 50 µm (0,9 bar·s^{-1}) à 9 µm (2,7 bar·s^{-1}), tandis que la densité de bulles augmente avec la vitesse de dépressurisation (**Figure IV-14.b**). Cette tendance est en accord avec la littérature [6,20,21] indiquant que l'augmentation de la vitesse de dépressurisation permet d'augmenter la densité de bulles et de diminuer la taille des bulles [21].

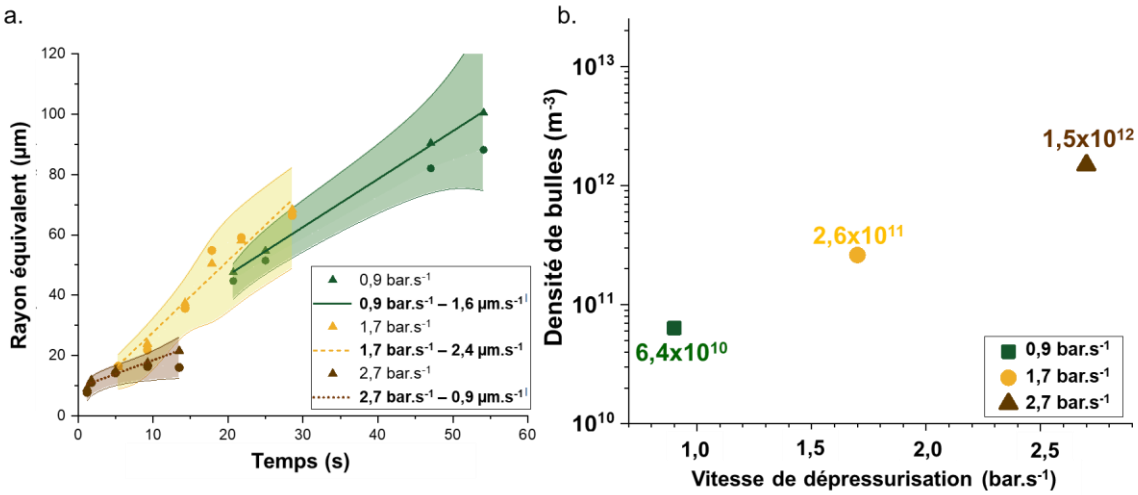


Figure IV-14 : *Mesures des bulles en fonction de la vitesse de dépressurisation (P=150 bar et T=75 °C) évoluant de 0,9 à 2,7 bar.s^{-1}.* ***(a)*** *Évolution du rayon équivalent (o=médiane ; Δ=moyenne) au cours du temps de dépressurisation où l'enveloppe d'erreur représente l'écart interquartile des mesures. Le premier point représenté pour chaque série correspond au temps de nucléation final.* ***(b)*** *Évolution de la densité de bulles maximale en fonction de la vitesse de dépressurisation.*

IV.3.3.2 Comparaison à la CNT

L'augmentation de la densité de bulles en fonction de la vitesse de dépressurisation, est partiellement due à un abaissement de la barrière énergétique de nucléation en fonction de l'augmentation de la vitesse de dépressurisation (**Figure IV-15**). Une nouvelle fois, l'écart entre les mesures expérimentales et le modèle est important, avec un facteur proche de 2 à 0,9 bar.s^{-1} et proche de 3 à 2,7 bar.s^{-1}.

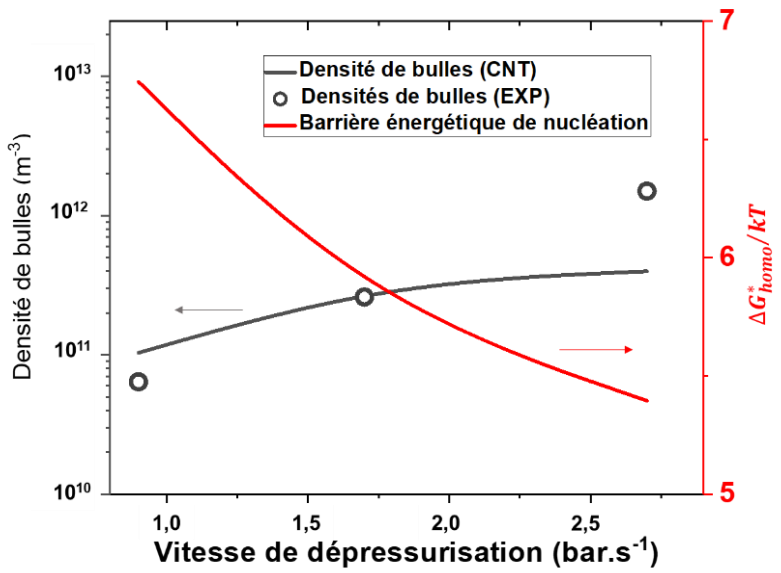


Figure IV-15 : *Évolution de la densité de bulles (gris – échelle à gauche), calculée par la CNT et mesurée expérimentalement, et de la barrière énergétique de nucléation homogène (rouge – échelle à droite) en fonction de la vitesse de dépressurisation, à 75 °C et 150 bar.*

IV.3.4. Conclusion sur l'influence des paramètres opératoires

L'étude paramétrique de l'influence des paramètres opératoires sur la formation des bulles a permis d'aboutir aux conclusions suivantes.

L'augmentation de la pression permet un abaissement important de la barrière énergétique de nucléation qui favorise ainsi la formation de nombreux nuclei. Cela conduit à la formation de bulles de plus petites tailles (**Figure IV-16.a**). L'existence d'une pression seuil comprise entre 130 et 140 bar, en-dessous de laquelle aucune bulle n'est formée à cœur de l'EVA, a été démontrée. En-dessous de cette pression, la barrière énergétique de nucléation homogène est trop élevée et donc les seules bulles visibles se trouvent à l'interface (nucléation hétérogène).

L'augmentation de la température tend à augmenter la barrière énergétique de nucléation, ce qui limite la formation de nuclei. Ainsi, lorsque la température augmente, des bulles de plus grande tailles sont formées (**Figure IV-16.b**). Toutefois, la seule discussion à partir de la barrière énergétique de nucléation n'est pas suffisante. En effet, l'état physique du polymère semble influencer de manière importante la formation des bulles, avec notamment la présence des cristallites en-dessous de la température de fusion (60 °C), agissant comme des sites de nucléation hétérogène, qui favorisent la formation de nuclei.

L'augmentation de la vitesse de dépressurisation permet d'abaisser la barrière énergétique de nucléation, favorisant ainsi la formation d'un nombre de nuclei plus important. Cela conduit à la formation de bulles de plus petites tailles (**Figure IV-16.c**).

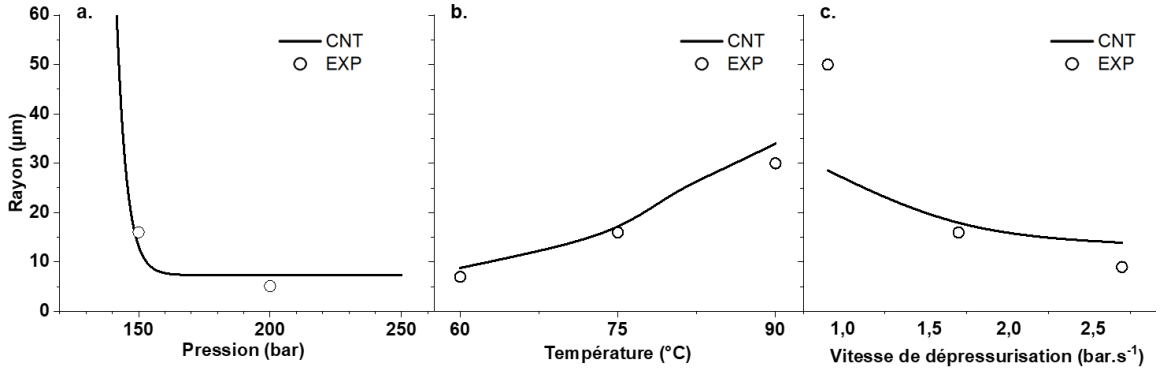


Figure IV-16 : *Évolution du rayon des premières bulles formées, calculée par la CNT couplée à la relation maitresse (Eq. IV-9) et mesurée expérimentalement, en fonction de (a) la pression, (b) la température et (b) la vitesse de dépressurisation.*

Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence que la théorie classique de nucléation était bien adaptée pour discuter qualitativement de l'influence des paramètres opératoires, en particulier pour la pression, sur la formation des bulles dans l'EVA, qui est un élastomère semi-cristallin, moussé par CO_2-SC. Toutefois, le modèle construit à partir de cette théorie présente des limitations sur l'estimation quantitative de la densité de bulles formées. Une voie d'amélioration de ce modèle serait la prise en considération de la contribution de l'état physique du polymère et de ses propriétés viscoélastiques sur la formation des bulles. Cela pourrait notamment être réalisé grâce au développement d'un modèle thermocinétique. Ce couplage permettrait d'introduire la notion de barrière énergétique d'activation cinétique, décrite à partir de la différence de cinétique d'apparition des bulles (cf. §IV.2.1), les propriétés viscoélastiques du matériau, la diffusivité du CO_2 dans le polymère et l'état physique du polymère.

IV.4. Influence des interfaces sur le moussage de l'EVA

IV.4.1. La nucléation aux interfaces

Après avoir mis en évidence grâce à des observations *in situ* l'influence des paramètres opératoires sur la nucléation et la croissance des bulles au cœur de l'EVA, il est désormais important de s'intéresser à l'influence de chaque interface en contact avec l'EVA au sein du module PV. En effet, la présence d'hétérogénéités à la surface de chaque interface, telle que la microstructure pyramidale de la face avant de la cellule (**Figure I-1**) ou la différence de

composition entre deux matériaux, favorisent généralement la formation de bulles de par l'abaissement de la barrière énergétique de nucléation (hétérogène) [22].

La **Figure IV-17** présente les photographies MEB (**Figure IV-17, (a,c,e,g)**) réalisées post-traitement sur un mini-module PV (cf. Chapitre 2 §II.4.2.1) permettant le calcul des distributions des bulles en fonction du diamètre de Feret pour chacune des zones d'EVA qui étaient en interface avec les couches constitutives du module PV (**Figure IV-17, (b,d,f,h)**). Ces images ont été réalisées à la suite d'une expérimentation de moussage réalisée à 60 °C (150 bar et 1,7 bar.s^{-1}) (**Figure IV-17, (a,c,e,g)),** afin de stabiliser la mousse.

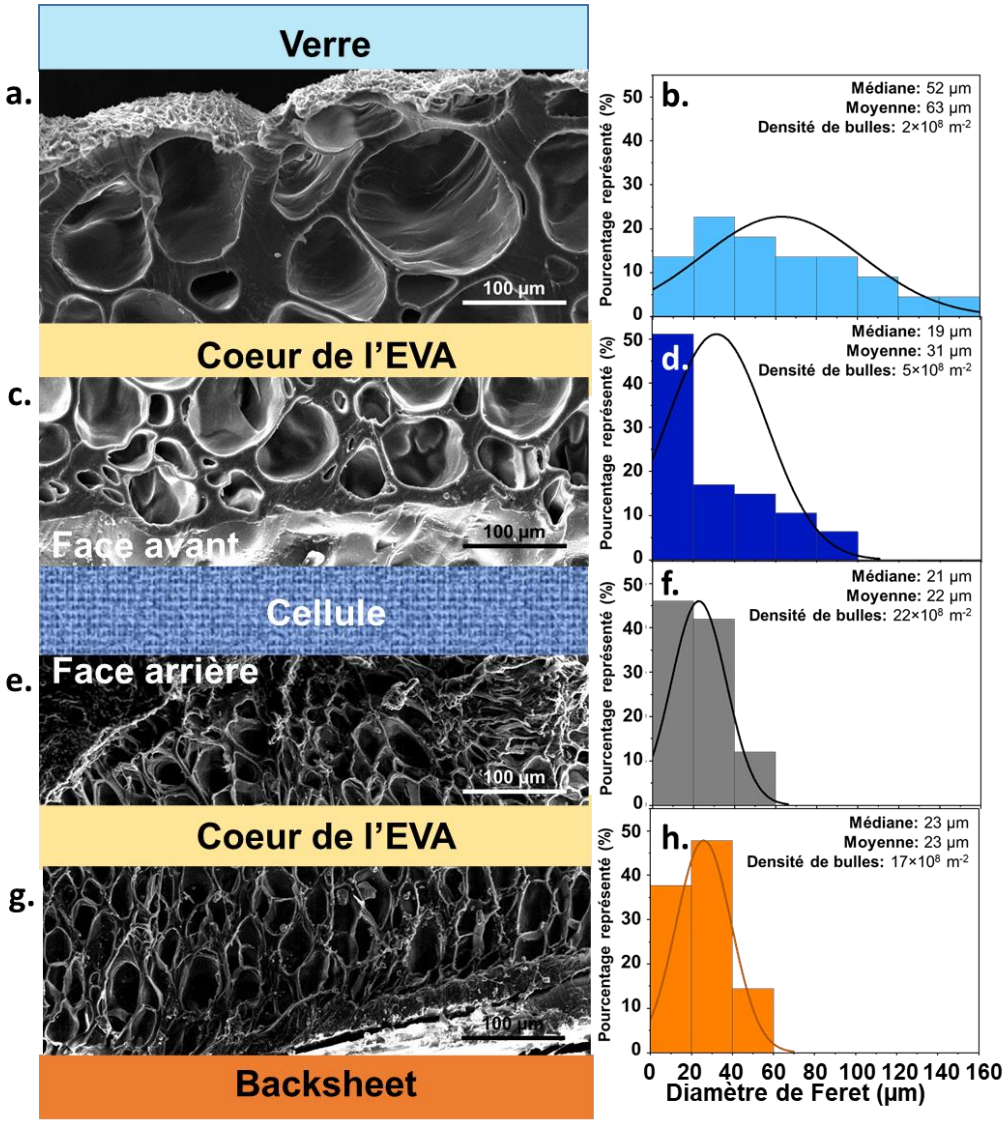


Figure IV-17 : *Influence des interfaces avec l'EVA au sein d'un module PV (verre (a-b), face avant de la cellule (c-d), face arrière de la cellule (e-f) et backsheet (g)) sur le moussage (60 °C, 150 bar et 1,7 bar.s^{-1}) des zones interfaciales d'EVA décrites à partir de micrographies MEB (présentées à gauche) et les distributions de bulles associées (présentées à droite).*

Dans un premier temps, il est nécessaire de distinguer les deux feuilles d'EVA présentes en fonction de leur positionnement au sein du module PV. La feuille positionnée entre le verre et la cellule sera nommée par la suite EVA-V et celle entre la cellule et la backsheet EVA-BS. Les densités de bulles surfaciques sont plus faibles pour les deux zones interfaciales de l'EVA- V (2×10^8 m^{-2} pour l'interface avec le verre et 5×10^8 m^{-2} pour celle avec la face avant de la cellule) que celles de l'EVA-BS (22×10^8 m^{-2} pour l'interface avec la face arrière de la cellule et 17×10^8 m^{-2} pour celle avec le backsheet). Cela peut s'expliquer par une solubilité du CO_2 plus élevée dans l'EVA-BS que l'EVA-V. En effet, dans le Chapitre 3 (cf. §III.5.2), il a été montré que la structure du module PV avait une influence sur la solubilité du CO_2. Ainsi, à 60 °C celle-ci était deux fois plus faible pour l'EVA-V que pour l'EVA-BS.

De plus, une densité de bulles plus élevée est mesurée aux interfaces de la cellule, phénomène notamment constaté en comparant les interfaces EVA-V/face avant de la cellule et EVA-V/verre. Cela s'explique par l'existence d'une microstructure pyramidale en surface avant de la cellule, agissant comme un site de nucléation hétérogène, favorable à la création de nuclei. Ce phénomène conduit par ailleurs à la formation de bulles ayant un diamètre de Feret moyen environ deux fois plus petit à cette interface qu'à celle du verre. En ce qui concerne les tailles des bulles aux interfaces EVA-BS/backsheet et EVA-BS/face arrière de la cellule, celles-ci sont équivalentes avec respectivement un diamètre de Feret moyen de 23 et 22 µm. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées par *Sarver et al.* sur un EVA-25 non réticulé, où un diamètre moyen d'environ 20 µm à 60 °C et 300 bar a été mesuré (vitesse de dépressurisation non connue) [3].

De plus, les bulles à l'interface EVA-BS/backsheet, observés sur la **Figure IV-17.g**, semblent plus allongées que pour les autres surfaces de contact. Ceci est dû au backsheet qui permet l'orientation des bulles perpendiculairement à cette dernière. Ce résultat est confirmé par une étude de la littérature sur l'influence de films déformables sur le moussage d'un polyuréthane thermoplastique par CO_2-SC [22]. En effet, ce type d'interface bloque l'exo-diffusion du CO_2 tout en permettant la croissance des bulles [22], contrairement aux structures rigides [13,23] qui ont tendance à bloquer cette croissance en contraignant le polymère en sandwich.

IV.4.2. L'expansion de l'EVA

L'expansion de l'EVA, provoquée par le moussage de celui-ci lors de la dépressurisation, est générée par la croissance rapide des bulles. Une vitesse linéaire de croissance des bulles est mesurée lors de la première phase du moussage (**Figure IV-18.a-b**), comme décrit précédemment (cf. §IV.3). Ces observations sont conformes aux différents

travaux théoriques et expérimentaux menés sur la croissance des bulles dans les polymères en milieu CO_2-SC [6,10,24,25]. La force motrice de cette croissance est la différence de pression entre la pression interne de la bulle (P_{int}) liée à la quantité de CO_2 absorbée dans le polymère et la pression environnante à la bulle. Par ailleurs, les propriétés viscoélastiques du polymère et diffusionnelles du CO_2 dans l'EVA influencent cette croissance.

Une fois initiée, l'expansion des couches d'EVA au cours de la dépressurisation (**Figure IV-18.b-d**), provoque plusieurs modes de déformations ; une expansion transversale aux interfaces (**type 1, Figure IV-18.b**), une expansion longitudinale aux interfaces (**type 2, Figure IV-18.b**) et enfin une courbure (**type 3, Figure IV-18.c-d**). La courbure des feuilles d'EVA est générée par une différence de tenue du substrat en différents points de l'encapsulant générant ainsi des différences localisées de maintien.

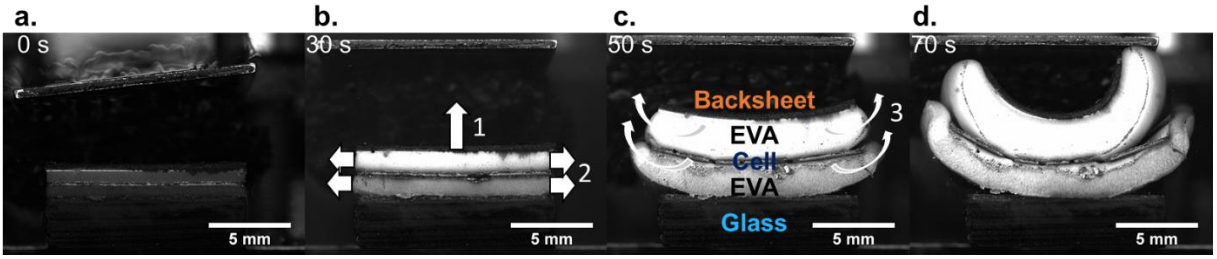


Figure IV-18 : *Expansion des feuilles d'EVA au cours de la dépressurisation ;* ***(a)*** *0 s,* ***(b)*** *30 s,* ***(c)*** *50 s et* ***(d)*** *70 s (P=200 bar, T=75 °C, V_{dep}=1,7 bar.s^{-1}).*

Ces déformations induisent un ensemble de contraintes aux interfaces, principalement de traction et de cisaillement (provoquée par l'expansion longitudinale). Les contraintes mises en jeu ne pouvant pas être mesurées précisément à cause de la modification permanente des propriétés mécaniques de l'EVA au cours de la phase de moussage, chaque type de déformation a été étudié spécifiquement dans un objectif comparatif. La valeur maximale atteinte par une grandeur permet de discuter de la force globale mise en jeu tandis que la vitesse de déformation traduit l'intensité de celle-ci.

Cela permet notamment d'étudier le comportement de chaque couche d'EVA selon son positionnement dans le module PV (**Figure IV-19**). Ainsi, l'EVA-BS, a une expansion surfacique finale légèrement plus élevée (340 % contre 300 %) que l'EVA-V (**Figure IV-19.a**). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par *Sarver et al.* sur un EVA-25 non réticulé [3]. L'EVA-V a une expansion longitudinale plus importante (**Figure IV-19.b**) que l'EVA-BS (plus de 30 % contre environ 20 %) qui a tendance à se courber de façon plus marquée (près de 150 m^{-1} contre environ 40 m^{-1}) (**Figure IV-19.c**). Ces différences de comportement peuvent s'expliquer par la nature des matériaux d'interface. En effet, le verre,

matériau dit fragile, ne peut pas se courber. Par conséquent celui-ci n'accompagne pas les déformations de l'EVA. Ainsi, la contrainte imposée par l'expansion de l'EVA-V est plus forte et permet une séparation plus rapide des bords de la feuille d'EVA facilitant ainsi une croissance plutôt longitudinale. A contrario, le backsheet, qui est un matériau ductile, accompagne les déformations de l'EVA. Ainsi, les contraintes générées par l'expansion de l'EVA-BS sont plus faibles. Par conséquent, celui-ci reste en adhérence avec l'EVA plus longtemps et impose la courbure à l'EVA en acceptant préférentiellement la flexion que la traction. Par ailleurs, la cellule, fragile et fine, en sandwich entre les deux couches de polymère se casse dès lors que l'EVA s'expanse, puis ses fragments accompagnent les déformations de l'encapsulant.

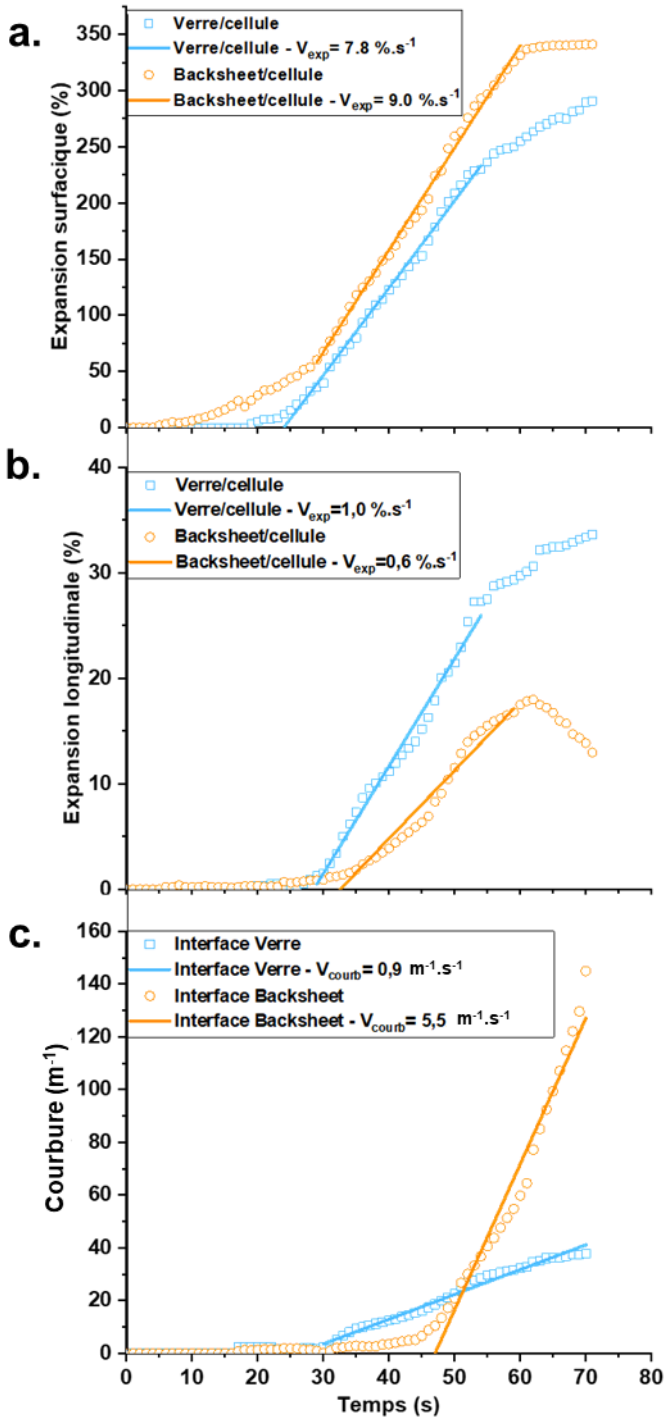


Figure IV-19 : *Évolution au cours du temps de* ***(a)*** *l'expansion surfacique,* ***(b)*** *l'expansion longitudinale et* ***(c)*** *la courbure pour la feuille d'EVA-V en sandwich entre le verre et la cellule (bleu) et la feuille d'EVA-BS entre le backsheet et la cellule (orange). Mesures réalisées pour une expérience de moussage à une pression de 200 bar, une température de 75 °C et une vitesse de dépressurisation de 1,7 bar.s^{-1}.*

IV.4.3. Forces motrices de l'expansion

Un phénomène particulier se produit lors du démarrage de l'expansion de l'EVA au sein du module PV. En effet, quels que soient les paramètres opératoires mis en jeu, une rupture de pente brutale est observée quel que soit le type de déformation suivie au cours du temps (surfacique, longitudinale et courbure) **(Figure IV-19**). Ainsi, il est possible de définir des vitesses des déformations pour chacun de ces types (surfacique, longitudinal et courbure) par régression linéaire des points expérimentaux qui font suite à la rupture de pente.

L'hypothèse formulée pour justifier ce phénomène est que l'expansion est déclenchée lorsque la somme des forces internes à l'EVA (F_{int}) est supérieure à la somme des forces externes (F_{ext}) (**Figure IV-20.a**). La somme des forces internes correspond au cumul des forces appliquées par la croissance des bulles en bord d'encapsulant. La pression interne de la bulle, motrice de l'expansion, s'applique ainsi sur la surface de contact entre la bulle et la surface externe de l'EVA.

En représentation bidimensionnelle, afin d'interpréter les mesures surfaciques obtenues, cette surface externe de l'EVA (en bord d'échantillon) est dénommée S_{xi} en x et S_{yj} en y avec i et j allant de 1 au nombre de bulles en contact avec la surface externe du matériau. Les bulles plus éloignées du bord, mais en contact avec celles en surface, contribuent également à l'augmentation de la force interne en appliquant elles même une force sur ces dernières. La croissance des bulles est limitée par la rigidité de l'EVA ($F(R_{EVA})$). Les forces internes, induites par le moussage, peuvent être écrites comme suit **(Eq. IV-10)**.

$$en\ x\text{:}\ \sum P_{int}S_{xi} \quad et\ \ en\ y\text{:}\ \sum P_{int}S_{yj} \qquad \textbf{(Eq. IV-10)}$$

La somme des forces externes correspond à la force due à la pression du CO_2 dans l'autoclave (F(P_{ext})) appliquée sur les surfaces du matériau (S_a pour les surfaces parallèles à l'axe y et S_b pour les surfaces parallèles à l'axe x) cumulée à la force induite par le matériau d'interface sur la feuille d'EVA (F_{mat}), composée de son poids (en y) et de la force d'adhérence (en x). La force d'adhérence, sur l'axe x, correspond à la force de maintien imposée par le substrat sur l'EVA en bord de structure. Les forces d'adhérence sur l'axe y s'équilibrent et ne sont pas représentées. Ainsi, les composantes des forces externes peuvent être écrites comme suit **(Eq. IV-11)**.

$$en\ x\text{:}\ P_{ext}S_a + F_{adh} \quad et\ \ en\ y\text{:}\ P_{ext}S_b + m_{mat}g \qquad \textbf{(Eq. IV-11)}$$

Ainsi, à partir de ce bilan des forces, il est possible d'identifier les limitations plus ou moins importantes que peuvent avoir chaque interface sur l'expansion de l'EVA, comme par exemple leur masse ou leur adhérence avec l'encapsulant.

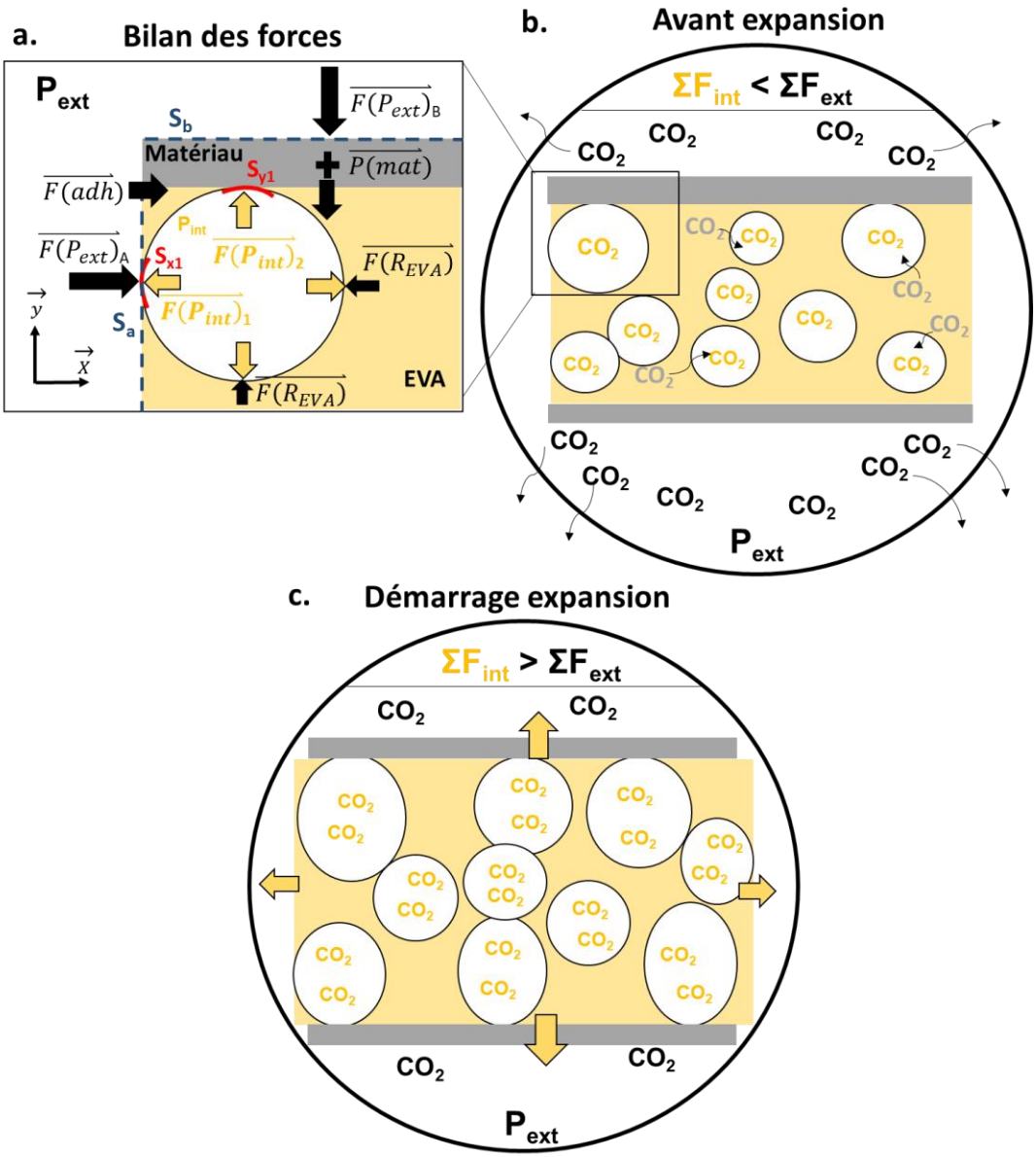


Figure IV-20 : *Schéma explicatif de l'hypothèse formulée sur le démarrage de l'expansion avec* ***(a)*** *le bilan des forces mises en jeu,* ***(b)*** *la configuration avant expansion et* ***(c)*** *lors de l'expansion.*

Par conséquent, lorsque peu de bulles sont en contact avec le bord du matériau et que la pression de l'autoclave n'a pas suffisamment diminué, la somme des forces internes est inférieure à celle des forces externes et l'EVA ne peut pas s'expanser (**Figure IV-20.b**). Lors de la dépressurisation, l'expansion de l'encapsulant a lieu dès que la pression de l'autoclave est telle que la somme des forces externes devient inférieure à la somme des forces

internes (**Figure IV-20.c**). Il apparaît donc ici que la différence de pression entre la pression opératoire (P_{int}) et la pression atmosphérique (P_{ext} finale) est importante dans le phénomène d'expansion. De même, la vitesse de dépressurisation est également un paramètre important car une vitesse trop lente va tendre à faire décroitre P_{int} également.

Après avoir décrit, les forces motrices de l'expansion ainsi que les différentes déformations provoquées par le moussage des couches d'EVA dans le module, l'influence des paramètres opératoires du procédé sur celle-ci va être discutée.

IV.5. Influence des paramètres opératoires sur les déformations

IV.5.1. La vitesse de dépressurisation

La **Figure IV-21** montre l'influence de la vitesse de dépressurisation (0,9-2,7 bar.s^{-1}) sur les déformations (expansion surfacique, longitudinale et courbure), et la vitesse d'évolution de celles-ci. Pour rappel, les vitesses des déformations sont calculées après la rupture de pente (cf. **Figure IV-19**).

Toutes les déformations étudiées, augmentent avec la vitesse de dépressurisation. En effet, l'expansion surfacique augmente de près de 200 à 300 % pour l'EVA-V (**Figure IV-21.a**), et de 300 à 350 % pour l'EVA-BS (**Figure IV-21.b**). Cela, malgré un ratio d'expansion théorique (Exp_{TH}) équivalent pour les trois expériences considérées **(Eq. IV-12)** [26].

$$Exp_{TH}\ (\%) = \frac{volume\ polymère +\ volume\ CO_2}{volume\ polymère} \times 100 \qquad \textbf{(Eq. IV-12)}$$

Les pression et température opératoires appliquées lors de la phase d'absorption du CO_2 étant identiques (P=150 bar et T=75 °C), le volume de CO_2 dans l'EVA est similaire.

Toutefois, l'influence de la vitesse de dépressurisation est encore plus prononcée sur la vitesse des déformations, et ce quel que soit le type de déformation. En effet, la vitesse d'expansion surfacique (**Figure IV-21.a-b)** augmente d'un ratio proche de 2,5 pour les deux couches d'EVA (V et BS). La vitesse d'expansion longitudinale (**Figure IV-21.c-d)** varie d'un facteur proche de 2, tandis que la vitesse de courbure, est multipliée par 2 pour l'EVA-V (**Figure IV-21.e**), et par 6 pour l'EVA-BS (**Figure IV-21.f**) entre 0,9 et 2,7 bar.s^{-1}.

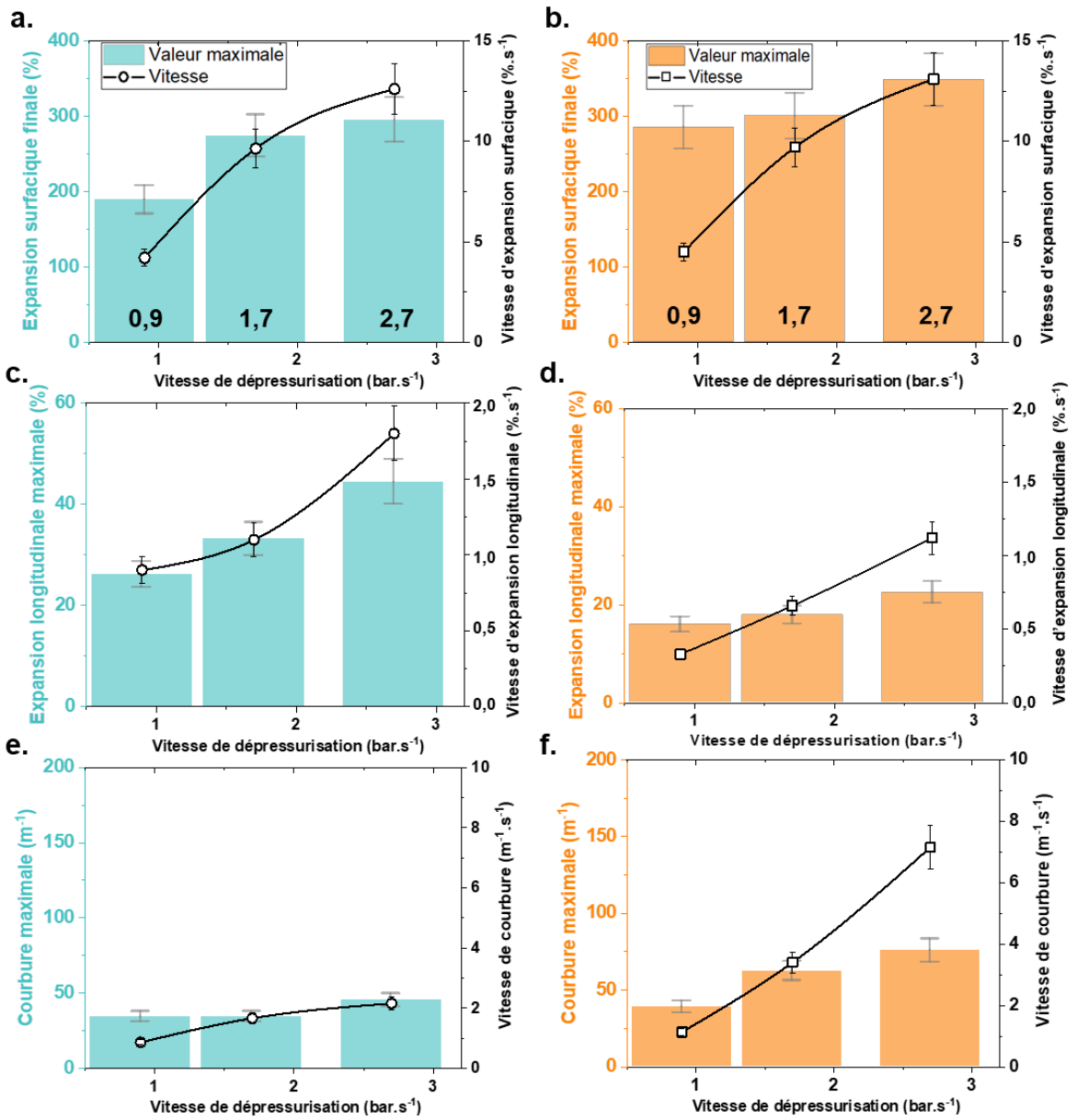


Figure IV-21 : ***(a-b)*** *Expansion surfacique finale et vitesse d'expansion surfacique,* ***(c-d)*** *expansion longitudinale maximale et vitesse d'expansion longitudinale* ***(e-f)*** *courbure maximale et vitesse de courbure des couches d'EVA au contact du verre (bleu EVA-V - colonne de gauche - a,c,e) et au contact du backsheet (orange EVA-BS - colonne de droite - b,d,f) en fonction de la vitesse de dépressurisation : 0,9, 1,7 et 2,7 bar.s^{-1} (P=150 bar, T=75 °C). Les lignes sont des guides pour les yeux.*

Finalement, toutes les déformations, et plus particulièrement leurs vitesses associées, des deux feuilles d'EVA augmentent avec la vitesse de dépressurisation. Ce résultat est cohérent avec le modèle simple des forces motrices de l'expansion présentée précédemment. La somme des forces internes des bulles est liée à la pression opératoire lors du déclenchement de la

dépressurisation. Cette pression interne ne doit pas ou peu varier lors de la dépressurisation afin de ne pas tendre vers la pression externe elle-même liée à la somme des forces externes. Ainsi une dépressurisation rapide permet justement de ne pas ou peu faire varier la pression interne des bulles et donc de favoriser l'expansion.

Par conséquent, l'augmentation de ce paramètre opératoire permet d'augmenter significativement les contraintes mécaniques, en particulier l'intensité de celles-ci, induites aux différentes interfaces par le moussage de l'EVA et devrait faciliter la délamination.

IV.5.2. La température

La **Figure IV-22** montre l'influence de la température (60-90 °C) sur les déformations, et la vitesse d'évolution des déformations surfacique, longitudinale et de la courbure.

L'expansion surfacique et la vitesse d'expansion surfacique (**Figure IV-22.a-b),** quelle que soit la couche d'EVA (V et BS), augmentent en fonction de la température avec une tendance quasi-linéaire. L'expansion surfacique varie entre 200 et 350 %. L'expansion longitudinale semble plus faiblement influencée par la température (**Figure IV-22.c-d**). Les valeurs varient entre 25 et 33 % pour l'EVA-V (**Figure IV-22.c**) avec une valeur équivalente à 75 et 90 °C, et entre 15 et 25 % pour l'EVA-BS (**Figure IV-22.d**) avec également une valeur équivalente à 75 et 90°C. La vitesse d'expansion longitudinale suit la même tendance pour les deux feuilles d'EVA, avec des valeurs plus élevées à 75 et 90 °C qu'à 60 °C.

La courbure, pour l'EVA-V, semble suivre cette même tendance, à savoir des valeurs légèrement plus élevées pour les plus hautes températures (**Figure IV-22.e**). Celle-ci atteint, pour l'EVA-V une valeur d'environ 40 m^{-1}. Cela est faible comparée à la courbure maximale atteinte pour l'EVA-BS à 90 °C, qui est plus élevée d'un facteur 3 (**Figure IV-22.f**). D'ailleurs, la courbure et la vitesse de courbure, pour l'EVA-BS, augmentent de façon significative avec la température, a contrario de l'EVA-V où l'effet de la température est plus modéré.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la température favorise l'expansion de l'EVA lors de la dépressurisation. Par ailleurs, la courbure de l'EVA-BS augmente fortement en fonction de la température, a contrario de l'EVA-V.

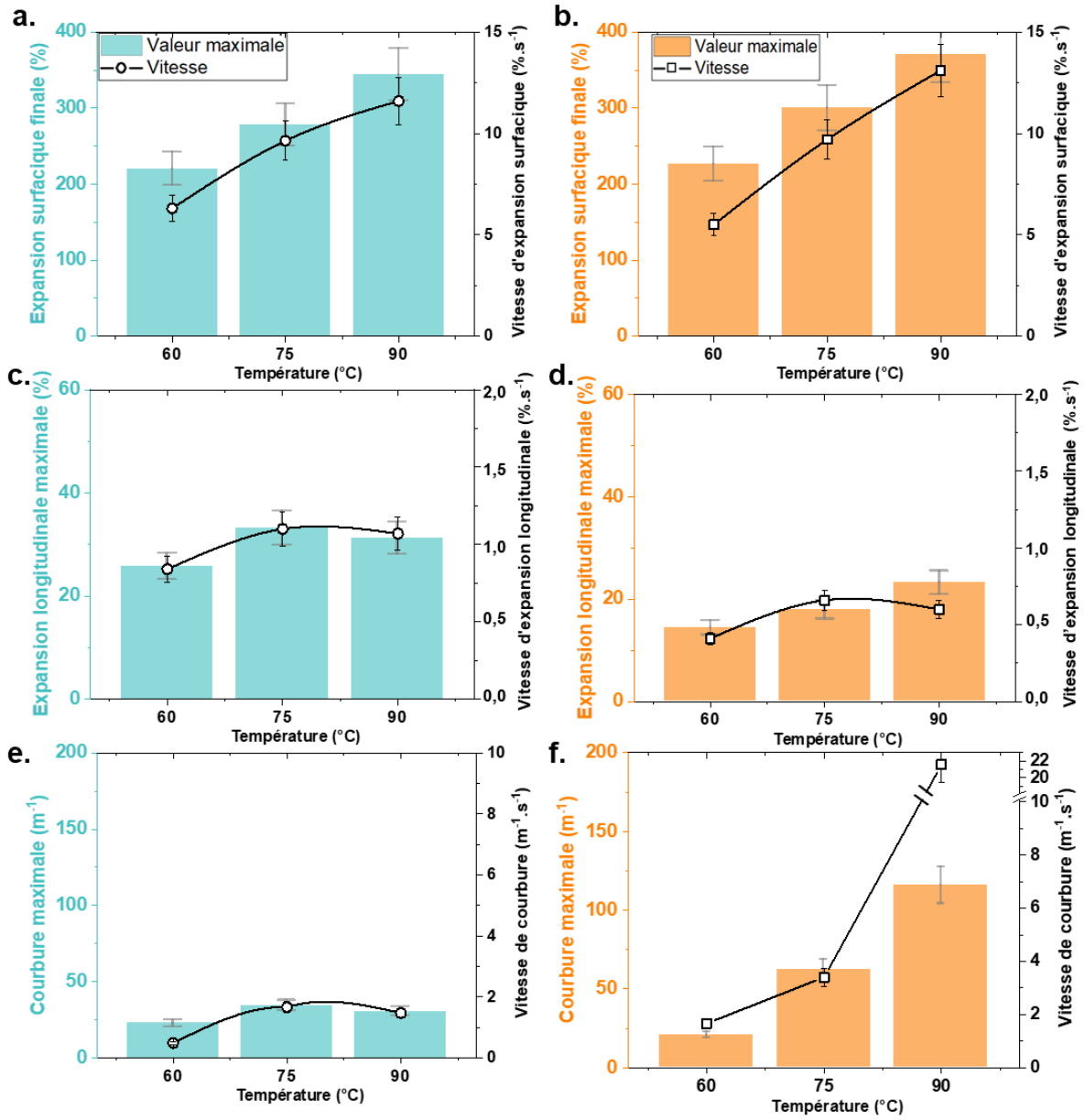


Figure IV-22 : ***(a-b)*** *Expansion surfacique finale et vitesse d'expansion surfacique,* ***(c-d)*** *expansion longitudinale maximale et vitesse d'expansion longitudinale* ***(e-f)*** *courbure maximale et vitesse de courbure des couches d'EVA, au contact du verre (bleu - colonne de gauche - a,c,e) et au contact du backsheet (orange - colonne de droite - b,d,f) en fonction de la température (P=150 bar, V_{dep}=1,7 bar.s^{-1}). Les lignes sont des guides pour les yeux.*

Comme discuté précédemment pour l'influence de la température sur la nucléation des bulles (cf. §IV.3.2), l'augmentation de la température abaisse la viscosité des polymères [15], qui par conséquent s'expansent plus facilement [27]. Cet effet est amplifié au-delà de la température de fusion, où la viscosité diminue significativement [9,15]. Dans notre cas, l'EVA est réticulé, donc la fusion est limitée à une disparition des phases cristallines. Le polymère

conserve un état solide. Comme l'illustre la **Figure IV-23**, en dessous du point de fusion (60 °C), l'expansion de la couche d'EVA est limitée par la présence de cristallites agissant tels des nœuds, tandis qu'au-dessus du point de fusion, le polymère est amorphe et les chaînes de polymère sont beaucoup plus mobiles. Cette diminution de la rigidité (cf. Annexe 2) expliquerait l'augmentation de l'expansion surfacique des couches d'EVA en fonction de la température. Ces résultats confirment les tendances décrites dans la littérature [2,3,26,28–32] démontrant l'influence de l'état physique du polymère sur son expansion.

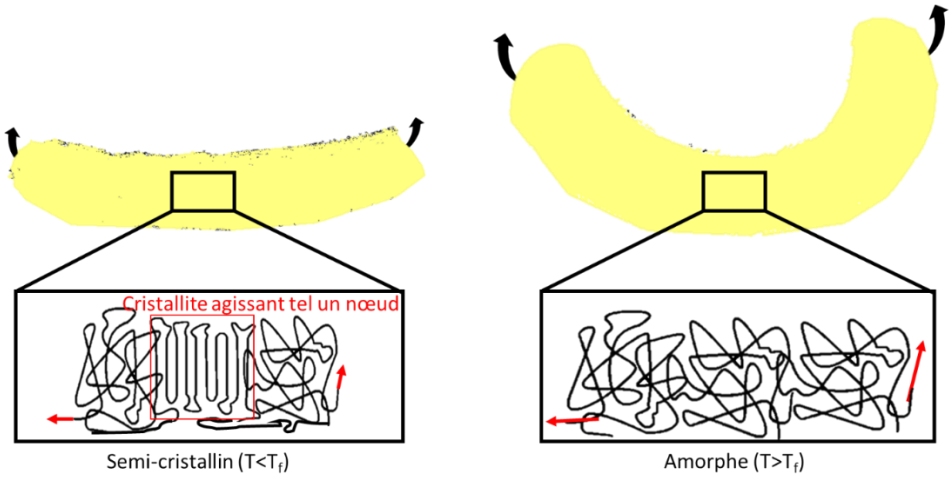


Figure IV-23 : *Illustration schématique de l'effet des cristallites sur l'expansion des polymères.*

Finalement, l'augmentation de la température, permettant de maximiser l'expansion de l'EVA grâce à sa baisse de rigidité, devrait permettre une meilleure séparation aux différentes interfaces du module PV.

IV.5.3. La pression

La **Figure IV-24** montre l'influence de la pression (100-200 bar) sur les déformations, et la vitesse d'évolution de celles-ci.

L'expansion surfacique de l'EVA-V, augmente nettement, entre 100 et 150 bar, passant de 100 % à 270 %, puis se stabilise entre 150 et 200 bar pour atteindre près de 300 % (**Figure IV-24.a**). Pour l'EVA-BS, l'influence de la pression est plus modérée, avec une expansion importante avoisinant 300 % dès 100 bar et atteignant près de 350 % à 200 bar (**Figure IV-24.b**). Les vitesses d'expansion surfaciques suivent les mêmes tendances.

L'expansion longitudinale est faiblement influencée par la pression (**Figure IV-24.c- d)**. En effet, l'expansion longitudinale et sa vitesse sont constantes pour l'EVA-BS, avec respectivement une valeur de 17 % et de 0,7 %.s^{-1} (**Figure IV-24.d).** Pour l'EVA-V, l'expansion longitudinale et sa vitesse sont équivalentes à 150 et 200 bar, tandis qu'à

100 bar, la vitesse d'expansion longitudinale est plus élevée, 1,4 %.s^{-1} contre environ 1 %.s^{-1} pour les pressions plus élevées. Les valeurs maximales d'expansion longitudinales sont sensiblement du même ordre de grandeur à 100 ; 150 et 200 bar.

Par ailleurs, la pression a une forte influence sur la courbure (**Figure IV-24.e-f)**. En effet, celle-ci est nulle à 100 bar que ce soit pour l'EVA-V ou pour l'EVA-BS. Pour l'EVA-V, la courbure et sa vitesse ont des valeurs similaires à 150 et 200 bar. Tandis que pour l'EVA-BS, celles-ci augmentent avec la pression, atteignant une valeur proche de 150×10^{10} m^{-1} à 200 bar.

Ces résultats mettent en avant l'existence d'une pression seuil entre 100 et 150 bar pour laquelle le polymère ne se courbe pas du tout. Cette pression seuil est probablement corrélée à la pression opératoire permettant la formation de bulles à cœur de l'EVA (cf. §IV.3.1). Cette forte différence de comportement entre 100 et 150 bar, est également mise en évidence pour l'expansion surfacique de l'EVA-V, où l'augmentation de cette grandeur est très marquée entre ces deux pressions. Pour l'EVA-BS, excepté pour la courbure, la pression semble avoir une influence modérée sur les déformations.

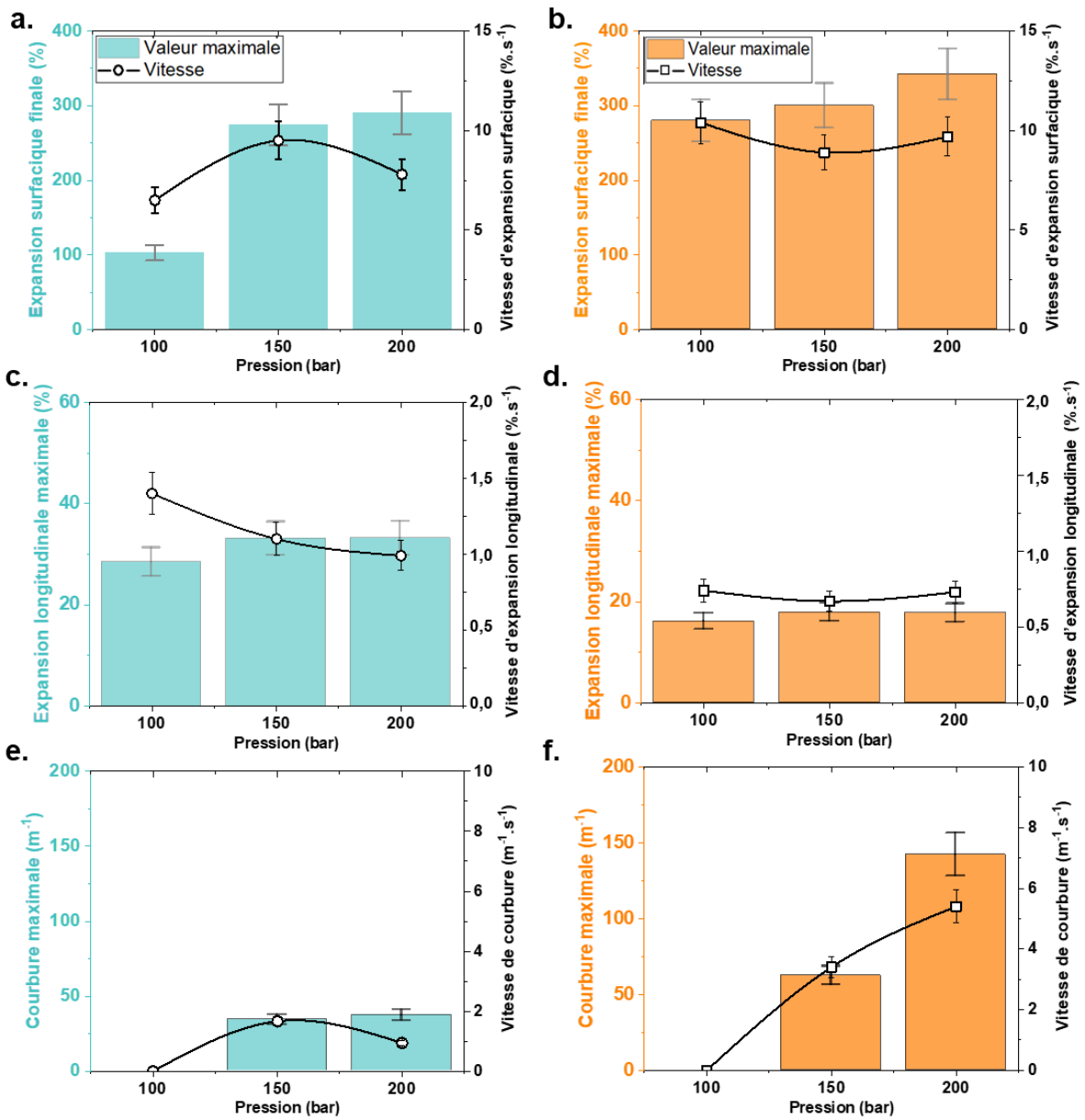


Figure IV-24 : ***(a-b)*** *Expansion surfacique finale et vitesse d'expansion surfacique,* ***(c-d)*** *expansion longitudinale maximale et vitesse d'expansion longitudinale* ***(e-f)*** *courbure maximale et vitesse de courbure des couches d'EVA, au contact du verre (bleu - colonne de gauche - a,c,e) et au contact du backsheet (orange - colonne de droite - b,d,f) en fonction de la pression (T=75 °C, V_{dep}=1,7 bar.s^{-1}). Les lignes sont des guides pour les yeux.*

Ces résultats démontrent la nécessité d'imposer une pression au-delà de la pression seuil de nucléation homogène comprise entre 130 et 140 bar (**Figure IV-9**) pour espérer pouvoir obtenir une séparation entre l'EVA et ses interfaces. Cela est particulièrement vrai pour le verre qui ne favorise que peu la nucléation hétérogène comparée aux autres interfaces (**Figure IV-17**). Ces résultats sont en adéquation avec le modèle simple des forces motrices à

l'origine de l'expansion (cf. §IV.4.3). À vitesse de dépressurisation constante, il est nécessaire que la différence de pression entre l'intérieur des bulles (P_{int} correspondant à la pression opératoire) et la pression atmosphérique (P_{ext} finale) soit suffisante pour que la somme des forces intérieure soit au final (ou juste avant la fin de la dépressurisation) supérieure à la somme des forces extérieures. Au-delà de cette pression seuil, l'influence de la pression sur la déformation des couches d'EVA est peu significative, excepté pour la courbure de l'EVA- BS.

IV.6. Conclusion

L'étude des mécanismes du moussage de l'EVA se déroulant après la phase d'absorption du CO_2, lors de la dépressurisation du système de délamination, a été réalisée. Celle-ci s'est appuyée sur des observations *in situ* afin de décrire notamment l'influence des paramètres opératoires et des interfaces sur les phénomènes induisant le moussage. Cela a permis de mettre en évidence l'existence de deux phases bien distinctes. Dans une première phase, les bulles se forment et commencent à croitre (nucléation/croissance). Ces résultats ont permis de proposer une courbe maîtresse de corrélation entre le rayon et la densité des bulles de CO_2 en fin de nucléation qui ne dépend pas des paramètres opératoires (pression, température et vitesse de dépressurisation). Cela a mis également en évidence l'existence d'un rayon limite de taille de bulles d'environ 4,2 µm. Ensuite de par la croissance rapide des bulles lors de la dépressurisation, l'encapsulant subit une phase d'expansion du polymère transversalement et longitudinalement avant de se courber. Cette phase d'expansion débute dès lors que la somme des forces internes à l'EVA est supérieure à celle des forces externes. Les forces internes sont la résultante des efforts aux parois de l'encapsulant induits par la croissance des bulles. Les forces externes sont principalement composées des contraintes surfaciques appliquées par la pression dans l'autoclave et par les forces induites par les matériaux d'interface (poids et force d'adhérence).

L'augmentation de la pression permet de favoriser la formation de nuclei grâce à l'abaissement de la barrière énergétique de nucléation. Cela induit la formation de bulles de petites tailles, avec un rayon moyen compris entre 5 et 16 µm pour une pression variant entre 150 et 200 bar. Il existe une pression seuil, comprise entre 130 et 140 bar, en deçà de laquelle aucune bulle n'est formée dans l'EVA et aucune courbure n'est observable. Au-delà de la pression seuil, une expansion surfacique est notable, mais la variation de la pression a peu d'influence significative sur l'expansion.

L'augmentation de la température modifie l'état physique de l'EVA, en passant d'un état semi-cristallin en-dessous de la plage de fusion (60 °C) à un état amorphe au-dessus de

celle-ci (90 °C). Ce changement induit une perte de rigidité du polymère favorisant à la fois une croissance des bulles plus rapide, avec une vitesse de 2,4 $\mu m \cdot s^{-1}$ (75 °C) à 4 $\mu m \cdot s^{-1}$ (90 °C), et une expansion plus importante. Par ailleurs, l'augmentation de la température favorise la croissance des bulles, avec des rayons compris entre 7 µm à 60 °C et 30 µm à 90 °C, mais limite leur formation.

Enfin, l'augmentation de la vitesse de dépressurisation favorise la formation de nombreuses bulles de plus petites tailles, avec un rayon de 9 µm à 2,7 $bar \cdot s^{-1}$ contre 50 µm à 0,9 $bar \cdot s^{-1}$. Augmenter la vitesse de dépressurisation permet également d'augmenter les déformations de l'EVA et surtout d'en maximiser leur intensité.

Enfin, une différence de comportement a été constatée entre les deux feuilles d'EVA induite par les propriétés des matériaux d'interface, sur les mécanismes de moussage et d'expansion. La surface de la face avant de la cellule constituée d'une microstructure pyramidale favorise la formation de nuclei. Le verre, fragile, limite la courbure du polymère lorsqu'il s'expanse et favorise plutôt son expansion longitudinale. A contrario, l'encapsulant au contact avec le backsheet, ductile, se courbe de façon plus importante. La cellule en sandwich entre les deux feuilles d'EVA se casse lorsque le polymère s'expanse.

Le chapitre suivant va présenter la corrélation entre le moussage, décrit dans cette partie, et les séparations induites aux différentes interfaces du module photovoltaïque en contact avec l'EVA.

IV.7. Références

[1] A. Briand, A. Leybros, O. Doucet, M. Vite, A. Gasmi, J.C. Ruiz, F. Lamadie, A. Grandjean, Deformation-induced delamination of photovoltaic modules by foaming ethylene-vinyl acetate with supercritical CO2, Journal of CO_2 Utilization. 59 (2022) 101933. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.101933.

[2] E. Di Maio, E. Kiran, Foaming of polymers with supercritical fluids and perspectives on the current knowledge gaps and challenges, Journal of Supercritical Fluids. (2018).

[3] J.A. Sarver, J.L. Sumey, M.L. Williams, J.P. Bishop, D.M. Dean, E. Kiran, Foaming of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate-co-carbon monoxide) and their blends with carbon dioxide, Journal of Applied Polymer Science. 135 (2018) 45841. https://doi.org/10.1002/app.45841.

[4] K. Taki, D. Kitano, M. Ohshima, Effect of growing crystalline phase on bubble nucleation in poly(L -lactide)/CO_2 batch foaming, Industrial and Engineering Chemistry Research. 50 (2011) 3247–3252. https://doi.org/10.1021/ie101637f.

[5] C. Marrazzo, E. Di Maio, S. Iannace, Conventional and nanometric nucleating agents in poly(ε-caprolactone) foaming: Crystals vs. bubbles nucleation, Polymer Engineering and Science. 48 (2008) 336–344. https://doi.org/10.1002/pen.20937.

[6] K. Taki, Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process, Chemical Engineering Science. 63 (2008) 3643–3653. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.037.

[7] Q. Guo, J. Wang, C.B. Park, M. Ohshima, A microcellular foaming simulation system with a high pressure-drop rate, Industrial and Engineering Chemistry Research. 45 (2006) 6153–6161. https://doi.org/10.1021/ie060105w.

[8] H. Azimi, D. Jahani, The experimental and numerical relation between the solubility, diffusivity and bubble nucleation of supercritical CO_2 in Polystyrene via visual observation apparatus, Journal of Supercritical Fluids. 139 (2018) 30–37. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.010.

[9] J.A. Sarver, J.C. Hassler, E. Kiran, Linking thermophysical and rheological properties to the selection of CO2 foaming conditions of rubbery elastomers using the relative rigidity reduction path, Journal of Supercritical Fluids. 166 (2020). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105015.

[10] S.K. Goel, E.J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation, Polymer Engineering & Science. 34 (1994) 1137–1147. https://doi.org/10.1002/pen.760341407.

[11] I. Tsivintzelis, G. Sanxaridou, E. Pavlidou, C. Panayiotou, Foaming of polymers with supercritical fluids: A thermodynamic investigation, Journal of Supercritical Fluids. 110 (2016) 240–250. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.11.025.

[12] C.I. Poser, I.C. Sanchez, Interfacial tension theory of low and high molecular weight liquid mixtures, Macromolecules. 14 (1981) 361–370. https://doi.org/10.1021/ma50003a026.

[13] S. Siripurapu, J.A. Coughlan, R.J. Spontak, S.A. Khan, Surface-constrained foaming of polymer thin films with supercritical carbon dioxide, Macromolecules. 37 (2004) 9872–9879. https://doi.org/10.1021/ma0484983.

[14] M.A. Jacobs, F.K. Maartje, J.T.F. Keurentjes, Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide, Polymer. (2004).

[15] S. Curia, D.S.A. De Focatiis, S.M. Howdle, High-pressure rheological analysis of CO_2-induced melting point depression and viscosity reduction of poly(ε-caprolactone), Polymer. 69 (2015) 17–24. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.026.

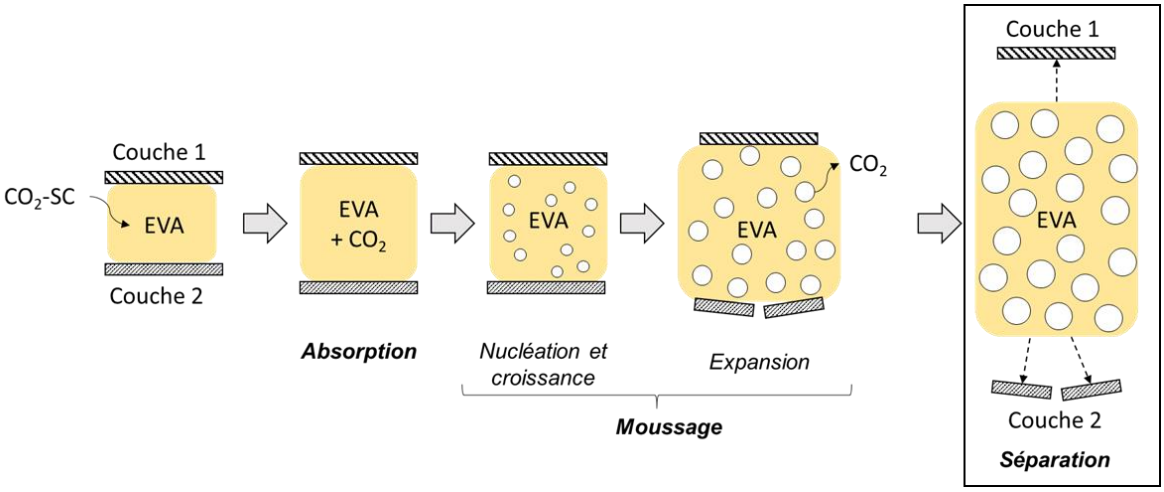
[16] A. Briand, A. Leybros, C. Audoin, J.C. Ruiz, F. Lamadie, A. Grandjean, CO_2 absorption into a polymer within a multilayer structure: The case of poly(ethylene-co-vinyl acetate) in photovoltaic modules, The Journal of Supercritical Fluids. 179 (2022) 105380. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105380.
[17] V. Shaayegan, C. Wang, M. Ataei, F. Costa, S. Han, M. Bussmann, C.B. Park, Supercritical CO_2 utilization for development of graded cellular structures in semicrystalline polymers, Journal of CO_2 Utilization. 51 (2021) 101615. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101615.
[18] R. Liao, W. Yu, C. Zhou, Rheological control in foaming polymeric materials: II. Semi-crystalline polymers, Polymer. 51 (2010) 6334–6345. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.001.
[19] A. Wong, Y. Guo, C.B. Park, Fundamental mechanisms of cell nucleation in polypropylene foaming with supercritical carbon dioxide—Effects of extensional stresses and crystals, The Journal of Supercritical Fluids. 79 (2013) 142-142–151. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.02.013.
[20] I. Tsivintzelis, A.G. Angelopoulou, C. Panayiotou, Foaming of polymers with supercritical CO_2: An experimental and theoretical study, Polymer. 48 (2007) 5928–5939. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.004.
[21] M. Karimi, M. Heuchel, T. Weigel, M. Schossig, D. Hofmann, A. Lendlein, Formation and size distribution of pores in poly(epsilon-caprolactone) foams prepared by pressure quenching using supercritical CO_2, Journal of Supercritical Fluids. 61 (2012) 175-175–190. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.09.022.
[22] J. Li, X. Liao, Q. Jiang, W. Wang, G. Li, Creating orientated cellular structure in thermoplastic polyurethane through strong interfacial shear interaction and supercritical carbon dioxide foaming for largely improving the foam compression performance, Journal of Supercritical Fluids. 153 (2019). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104577.
[23] S. Siripurapu, J.M. DeSimone, S.A. Khan, R.J. Spontak, Controlled foaming of polymer films through restricted surface diffusion and the addition of nanosilica particles or CO_2-philic surfactants, Macromolecules. 38 (2005) 2271–2280. https://doi.org/10.1021/ma047991b.
[24] S.K. Goel, E.J. Beckman, Nucleation and growth in microcellular materials: Supercritical CO2 as foaming agent, American Institute of Chemical Engineers Journal. 41 (1995) 357–367. https://doi.org/10.1002/aic.690410217.
[25] M.A. Shafi, K. Joshi, R.W. Flumerfelt, Bubble size distributions in freely expanded polymer foams, Chemical Engineering Science. 52 (1997) 635–644. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(96)00433-2.
[26] H.E. Naguib, C.B. Park, U. Panzer, N. Reichelt, Strategies for achieving ultra low-density polypropylene foams, Polymer Engineering and Science. 42 (2002) 1481–1492. https://doi.org/10.1002/pen.11045.
[27] R. Liao, W. Yu, C. Zhou, Rheological control in foaming polymeric materials: I. Amorphous polymers, Polymer. 51 (2010) 568–580. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.11.063.
[28] H.E. Naguib, C.B. Park, N. Reichelt, Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams, Journal of Applied Polymer Science. 91 (2004) 2661–2668. https://doi.org/10.1002/app.13448.
[29] J. Wang, P.C. Lee, C.B. Park, Visualization of initial expansion behavior of butane-blown low-density polyethylene foam at extrusion die exit, Polymer Engineering & Science. 51 (2011) 492–499. https://doi.org/10.1002/pen.21803.

[30] J.W.S. Lee, K. Wang, C.B. Park, Challenge to Extrusion of Low-Density Microcellular Polycarbonate Foams Using Supercritical Carbon Dioxide, Industrial & Engineering Chemistry Reseacrh. 44 (2005) 92–99. https://doi.org/10.1021/ie0400402.

[31] P.C. Lee, W. Kaewmesri, J. Wang, C.B. Park, J. Pumchusak, R. Folland, A. Praller, Effect of die geometry on foaming behaviors of high-melt-strength polypropylene with CO_2, Journal of Applied Polymer Science. 109 (2008) 3122–3132. https://doi.org/10.1002/app.28204.

[32] K. Taki, K. Tabata, S. Kihara, M. Ohshima, Bubble coalescence in foaming process of polymers, Polymer Engineering & Science. 46 (2006) 680–690. https://doi.org/10.1002/pen.20521.

V. **Chapitre 5.** *La séparation aux différentes interfaces du module photovoltaïque*



Plan du chapitre

V. **Chapitre 5.** *La séparation aux différentes interfaces du module photovoltaïque* 181
V.1. Introduction 184
V.2. Séparation à l'interface EVA/verre 185
V.3. Séparation à l'interface EVA/face avant de la cellule 187
V.4. Séparation à l'interface EVA/face arrière de la cellule 190
V.5. Séparation à l'interface EVA/backsheet 192
V.5.1. Influence des paramètres opératoires sur la perte d'adhérence 192
V.5.2. Comportement des polymères constitutifs du backsheet en milieu CO_2-SC 193
V.5.3. Limiter la délamination interne du backsheet 194
V.6. Synthèse de la séparation induite aux différentes interfaces du module PV 197
V.7. Délamination de modules PV en milieu CO_2-SC à l'échelle pilote 198
V.7.1. Validation de la séparation des différents constituants d'un module PV par délamination CO_2-SC 198
V.7.2. La succession de cycles pour une délamination sélective 201
V.8. Effet du vieillissement sur la séparation 203
V.9. Conclusion 205
V.10. Références 207

V.1. Introduction

Après avoir décrit l'influence des paramètres opératoires et des interfaces du module PV en contact avec l'EVA sur les deux premières étapes du procédé de délamination en milieu CO_2-SC ; l'absorption du CO_2 dans l'encapsulant (Chapitre 3) et la nucléation/croissance des bulles à l'origine de l'expansion du polymère (Chapitre 4), les mécanismes de séparation aux différentes interfaces du module PV vont être détaillés dans ce chapitre. L'objectif est d'évaluer l'efficacité des séparations des différentes couches constitutives du module PV générées par la mise en œuvre du procédé de délamination en milieu CO_2-SC. L'efficacité de la séparation est évaluée par la mesure de la perte d'adhérence à chaque interface via des mesures de pelage à 180° (Chapitre 2 §II.7), avant et après traitement en milieu CO_2-SC. Ces mesures peuvent alors être corrélées aux données issues de l'étude du moussage (Chapitre 4). Une partie des résultats présentés ici ont été publiés dans l'article «*Deformation-induced delamination of photovoltaic modules by foaming ethylene-vinyl acetate with supercritical CO_2* » dans la revue « *Journal of CO_2 utilization* » [1]. Pour rappel, les échantillons pour les essais de pelage sont préparés selon un protocole spécifique afin d'étudier séparément chacune des interfaces (cf. Chapitre 2 **Tableau II-2** type E5/E6).

Ce chapitre va décrire la séparation de chacune des interfaces en contact avec l'EVA de sorte à identifier les mécanismes à l'origine de la perte d'adhérence et les paramètres opératoires adaptés dans chaque cas de figure. Le type d'adhésion mis en œuvre à chaque interface a été décrit dans le Chapitre 1 (§I.5.3.1) (**Figure V-1**). L'adhésion entre l'EVA et le verre est réalisée grâce à des liaisons covalentes (liaisons silanes) induisant la force de pelage initiale la plus élevée des interfaces étudiées. La séparation de cette interface sera étudiée dans un premier temps (cf. §V.2). Ensuite, la perte d'adhérence à l'interface EVA/face avant de la cellule, présentant une texturation pyramidale qui favorise une accroche mécanique, sera présentée (cf. §V.3). Enfin, les séparations aux interfaces en face arrière du module, EVA/face arrière de la cellule (cf. §V.4) et EVA/backsheet (cf. §V.5) seront détaillées.

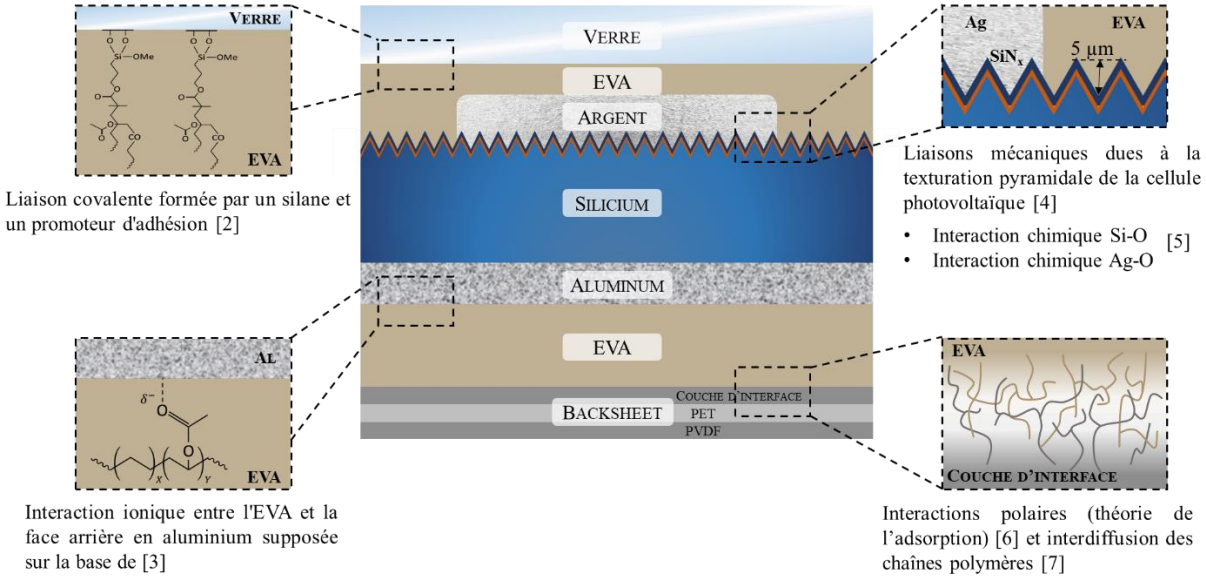


Figure V-1 : *Schéma de synthèse de l'adhésion aux différentes interfaces du module photovoltaïque –* **[2]** *;* **[3]** *;* **[4]** *;* **[5]** *;* **[6]** *;* **[7]**.

Sur la base de ce travail de compréhension, différents cycles de traitement seront évalués dans l'objectif d'optimiser la délamination de modules PV en milieu CO_2-SC (cf. §V.7). Par ailleurs, le vieillissement des modules PV peut induire une perte d'adhérence des constituants présents (cf. Chapitre 1 §1.5.3.2). Afin de vérifier l'applicabilité du procédé de délamination CO_2-SC sur des modules PV en fin de vie, l'effet du vieillissement sur la perte d'adhérence avant et post-traitement sera évaluée (cf. §V.8).

V.2. Séparation à l'interface EVA/verre

L'ensemble des mesures, visant à quantifier la séparation générée par le traitement CO_2 supercritique, a permis d'identifier l'influence des paramètres opératoires ; température, pression et vitesse de dépressurisation, sur la perte d'adhérence à l'interface EVA/verre. À cette interface, la perte d'adhérence est presque complète (supérieure à 90%) dès 60 °C et augmente avec la température jusqu'à obtenir une séparation complète à 90 °C (**Figure V-2.a**). Une tendance similaire est observée en fonction de la vitesse de dépressurisation (**Figure V-2.c**). Pour la pression, la perte d'adhérence à l'interface EVA/verre est significative (environ 80 %) dès 100 bar, et quasi-complète pour une pression supérieure à 150 bar (supérieure à 95 %) (**Figure V-2.b**).

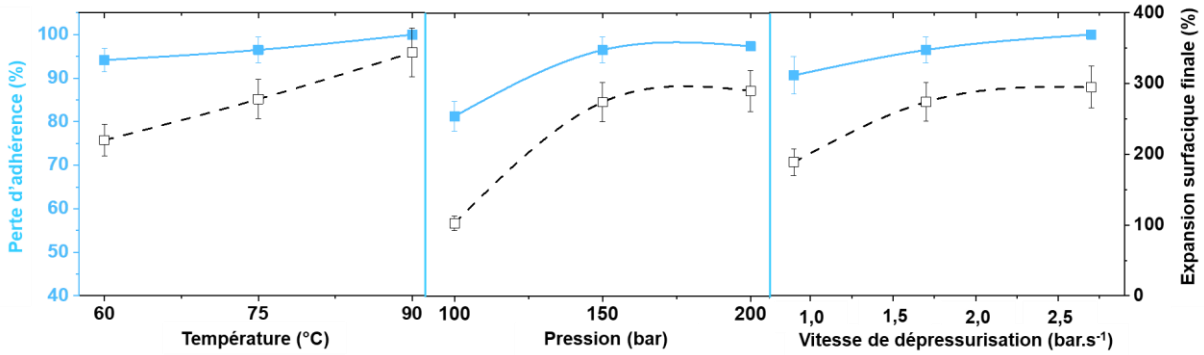


Figure V-2 : *Perte d'adhérence (bleu, ordonnée à gauche) et expansion surfacique finale de la couche d'EVA (noire, ordonnée à droite) à l'interface verre/EVA en fonction* ***(a)*** *de la température (150 bar ; 1,7 bar.s^{-1}),* ***(b)*** *de la pression (75 °C ; 1,7 bar.s^{-1}), et* ***(c)*** *de la vitesse de dépressurisation (150 bar ; 75 °C) du traitement en milieu CO_2-SC. Les lignes sont tracées en tant que guide pour l'œil.*

La comparaison de ces résultats de perte d'adhérence avec l'expansion surfacique de l'EVA, présentée Chapitre 4, est reportée sur la **Figure V-2**. Ces résultats soulignent la corrélation importante, quels que soient les paramètres opératoires, entre l'évolution de l'expansion surfacique de l'EVA, mesurées *in situ*, et la perte d'adhérence induites à l'interface EVA/verre. Cela signifie que le moussage de l'EVA et les contraintes mécaniques à cette interface sont à l'origine de la perte d'adhérence.

Ceci peut être expliqué par les propriétés du verre. En effet, celui-ci étant rigide et non texturé, la séparation entre le verre et l'EVA est principalement générée grâce aux déformations de l'EVA. Ces effets mécaniques conduisent vraisemblablement à l'arrachement des liaisons entre les groupements silane établis entre la surface du verre et celle de l'EVA. Par conséquent, il faut maximiser les contraintes mécaniques générées à l'interface EVA/verre pour optimiser la séparation entre le verre et l'EVA. La déformation de l'encapsulant par l'action du moussage (nucléation/croissance de bulles et expansion) permet ainsi d'agir sur ces contraintes mécaniques. Pour maximiser cela il est alors nécessaire de travailler à une température au-delà du point de fusion (75 °C) afin d'abaisser la rigidité de l'EVA et faciliter son expansion, une pression au-dessus de la pression seuil de nucléation des bulles précédemment définie dans le Chapitre 4 §IV.3.1.2 (entre 130 et 140 bar) à cœur de l'EVA et avec une vitesse de dépressurisation aussi élevée que possible, d'au moins 2,7 bar.s^{-1}.

V.3. Séparation à l'interface EVA/face avant de la cellule

La **Figure V-3** montre l'influence des paramètres opératoires sur la perte d'adhérence et l'expansion à l'interface EVA/face avant de la cellule. La perte d'adhérence augmente avec la température de traitement d'environ 40 % pour une température de 60 °C jusqu'à une valeur avoisinant 70 % pour des températures de 75 et 90 °C (**Figure V-3.a)**. L'augmentation de la pression opératoire permet d'augmenter la perte d'adhérence, de 70% à 100 et 150 bar jusqu'à 100 % à 200 bar (**Figure V-3.b**). La même tendance est observée avec une valeur avoisinant 70 % pour les vitesses de dépressurisation les plus faibles, tandis qu'à 2,7 bar.s^{-1}, la séparation est totale (**Figure V-3.c**).

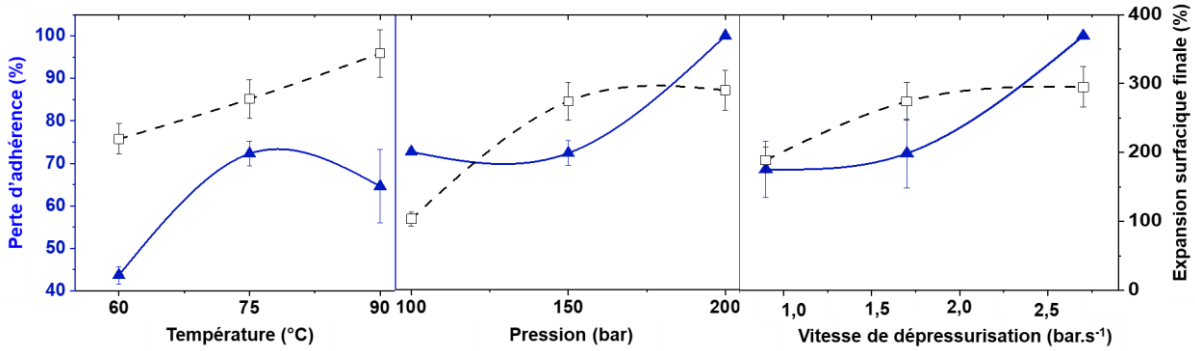


Figure V-3 : *Perte d'adhérence (bleu, ordonnée gauche) et expansion surfacique finale de la couche d'EVA (noire, ordonnée à droite) à l'interface face avant de la cellule/EVA en fonction* ***(a)*** *de la température (150 bar ; 1,7 bar.s^{-1}),* ***(b)*** *de la pression (75 °C ; 1,7 bar.s^{-1}), et* ***(c)*** *de la vitesse de dépressurisation (150 bar ; 75 °C) du traitement en milieu CO_2-SC. Les lignes sont tracées en tant que guide pour l'œil.*

La comparaison des résultats issus de mesures de perte d'adhérence et des mesures d'expansion surfacique réalisées pour l'EVA positionné entre le verre et la face avant de la cellule ne montre pas de corrélation claire contrairement aux résultats de l'interface EVA/verre. Ceci indique que les phénomènes de séparation constatés à cette interface ne sont pas seulement explicables par des effets mécaniques.

La morphologie de l'interface EVA/face avant de la cellule modifie la structure des bulles dans l'EVA. La face avant de la cellule possède une surface texturée générée par une préparation de surface par attaque acide. La profondeur de texturation obtenue est de l'ordre de 4 à 5 µm [4]. Toutefois, la microstructure pyramidale obtenue possède une forte dispersion à la fois en terme de profondeur creusée (moyenne estimée à 5 µm [8]) et d'espacement entre les pics des pyramides (moyenne de l'ordre de 10 µm [8]) (**Figure V-5**). Ainsi, il semblerait qu'une taille critique de bulle formée soit requise pour qu'une séparation complète puisse être obtenue.

Celle-ci semble devoir être du même ordre de grandeur ou d'une dimension inférieure à la microstructure de cette surface.

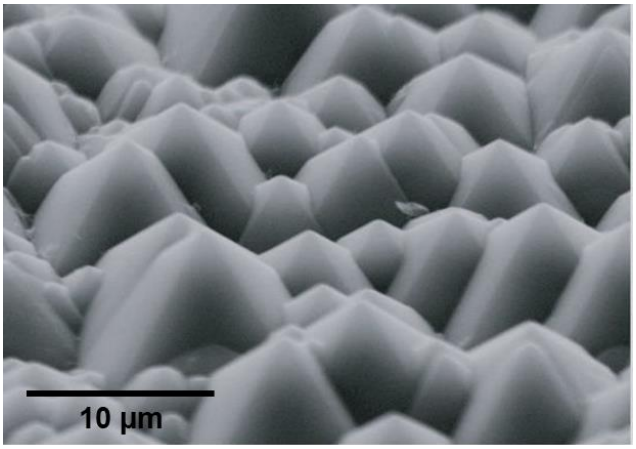


Figure V-4: *Photographie MEB de la texturation de la face avant de la cellule issue de la thèse de Popovich* [8].

L'utilisation de la courbe maîtresse établie au Chapitre 4 (§IV.2.3 - Figure IV-4) qui relie le rayon de bulle à la densité de bulles quelles que soient les conditions opératoires appliquées montre qu'un rayon de bulle inférieur à 10 µm est obtenu avec les conditions suivantes: 2,7 bar.s^{-1} (75 °C/150 bar); 200 bar (75 °C/1,7 bar.s^{-1}) et 60 °C (150 bar/1,7 bar.s^{-1}).

Toutefois, le seul critère de la taille des bulles formées ne suffit pas à expliquer le processus de séparation à cette interface. En effet, à 60 °C une faible perte d'adhérence (40 %) est obtenue. L'observation de la surface de la feuille d'EVA après traitement à cette température (**Figure V-5.a**), met en évidence une morphologie de surface similaire, à celle de la face avant de la cellule avec un ancrage des bulles dans la microstructure (**Figure V-5.b**). Ces observations semblent indiquer que l'accroche mécanique entre l'EVA et la face avant de la cellule persiste après traitement à cause d'une croissance insuffisante des bulles confinées dans la structure pyramidale. Cela est dû à la rigidité élevée du polymère lorsque la température est en-dessous du point de fusion à 60 °C [9]. Celle-ci limite la croissance des bulles et ne permet pas l'arrachement de la matière de l'encapsulant de la microstructure de l'interface.

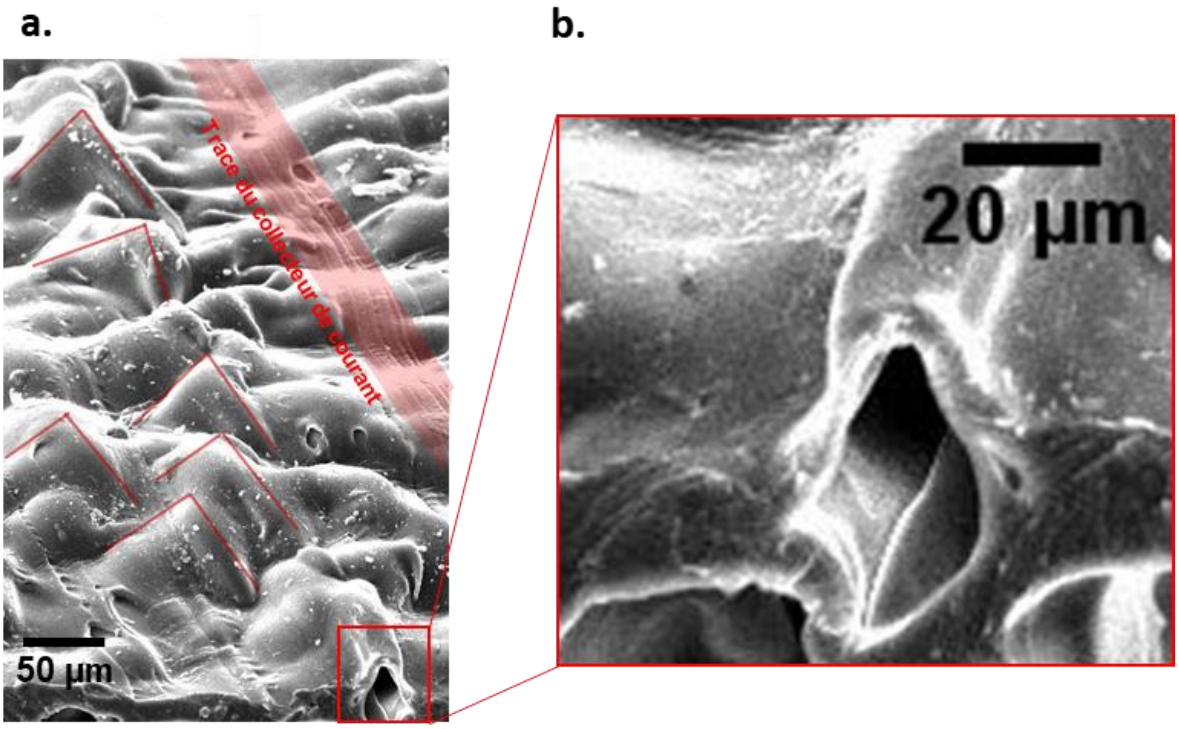


Figure V-5: *Photographie MEB (× 500) d'une feuille d'EVA moussée par CO_2-SC (60 °C, 150 bar, 1,7 bar.s^{-1}) qui était en interface avec la face avant de la cellule avec* ***(a)*** *la morphologie de surface de l'EVA et* ***(b)*** *grossissement sur un pore à l'interface.*

Sur la base de ces résultats et observations, une hypothèse de mécanisme de séparation de l'interface EVA/face avant de la cellule consiste à décrire la formation de bulles dans la microstructure de la face avant de la cellule, puis l'arrachement de l'encapsulant de la structure par la croissance suffisante des bulles (**Figure V-6**).

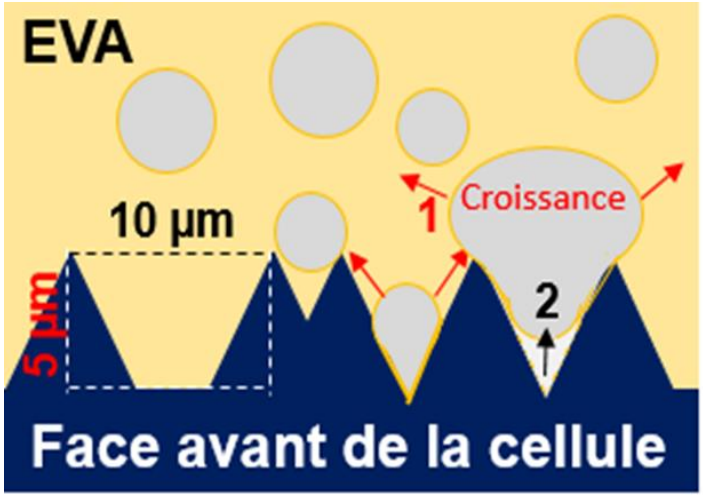


Figure V-6 :. *Représentation schématique des effets de la formation et la croissance des bulles de CO_2 à l'interface EVA/face avant de la cellule où (1) désigne le processus de croissance et (2) l'extraction de la matière d'EVA de l'interstice.*

En conclusion, les conditions nécessaires à la séparation de l'EVA en contact avec la face avant de la cellule sont la formation d'une taille de bulle avec un rayon inférieur à 10 µm couplée à une croissance suffisante.

Pour favoriser la croissance des bulles, la température doit être augmentée au-delà du point de fusion de l'EVA (75 °C) afin d'abaisser sa rigidité.

Pour la formation de bulles d'un rayon inférieur à 10 µm la pression opératoire doit être supérieure à 160 bar (**Figure IV-14** cf. Chapitre 4 §IV.3.4) pour une vitesse de dépressurisation de 1,7 $bar.s^{-1}$ et une température de 75 °C. L'augmentation de la vitesse de dépressurisation à 2,7 $bar.s^{-1}$ permet également de respecter ce critère, pour une pression de 150 bar et une température de 75 °C.

Toutefois, ces conclusions doivent être modérées car les échantillons réels sont plus fragiles que ceux de pelage, où la cellule est rigidifiée à l'aide d'un pré-imprégné fibres de verre/époxy. En effet, le traitement CO_2-SC induit, pour un module PV réel, la casse de la cellule, comme discuté dans le Chapitre 4 (cf. §IV.4.2). Cette fracture limite la séparation finale de ses interfaces avec l'EVA car les fragments accompagnent les déformations du polymère lors de son expansion.

V.4. Séparation à l'interface EVA/face arrière de la cellule

Quel que soit le paramètre opératoire considéré, la force de pelage mesurée est légèrement plus élevée après traitement en milieu CO_2-SC qu'avant traitement. Les valeurs sont de l'ordre de 1,5 ± 0,5 $N.mm^{-1}$ après traitement contre à 0,8± 0,2 $N.mm^{-1}$ avant traitement. Ces forces de pelage restent similaires aux mesures post-traitement pour les interfaces EVA/verre et EVA/face avant de la cellule, comprises entre 0 et 3 $N.mm^{-1}$.

Un dépôt gris plus important sur la surface de l'EVA de la bande de pelage est observable sur les échantillons après traitement CO_2-SC et pelage (**Figure V-7.b**) comparée à l'état initial (**Figure V-7.a**). Cela traduit le fait que dans les deux cas, la séparation se produit de façon partiellement cohésive à la couche d'aluminium qui compose cette interface, mais celle-ci est plus marquée après traitement. Cette modification pourrait justifier l'augmentation de la force de pelage post-traitement.

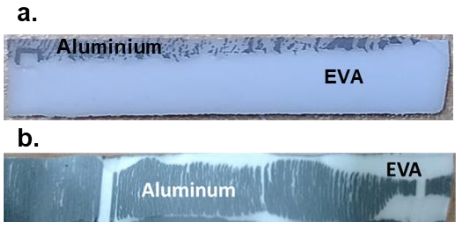


Figure V-7 : *Photographies de bandes de pelage décollées de l'interface EVA avec la face arrière de la cellule* ***(a)*** *avant traitement et* ***(b)*** *après traitement.*

Cette rupture cohésive de la couche d'aluminium plus marquée après traitement pourrait s'expliquer par un compactage voir un écrasement de la microstructure initiale constituée de microbilles d'aluminium (**Figure V-8**). L'écrasement de la microstructure de la face arrière de la cellule est en effet observé en comparant la surface de la face arrière de la cellule séparée de l'EVA avant traitement (**Figure V-8.a**) et après traitement CO_2-SC (**Figure V-8.b**). Ce phénomène pourrait être généré par la compression exercée par l'expansion de l'EVA. Cela augmente ainsi la surface de contact entre les billes d'aluminium et accroit la cohésion de cette interface après traitement.

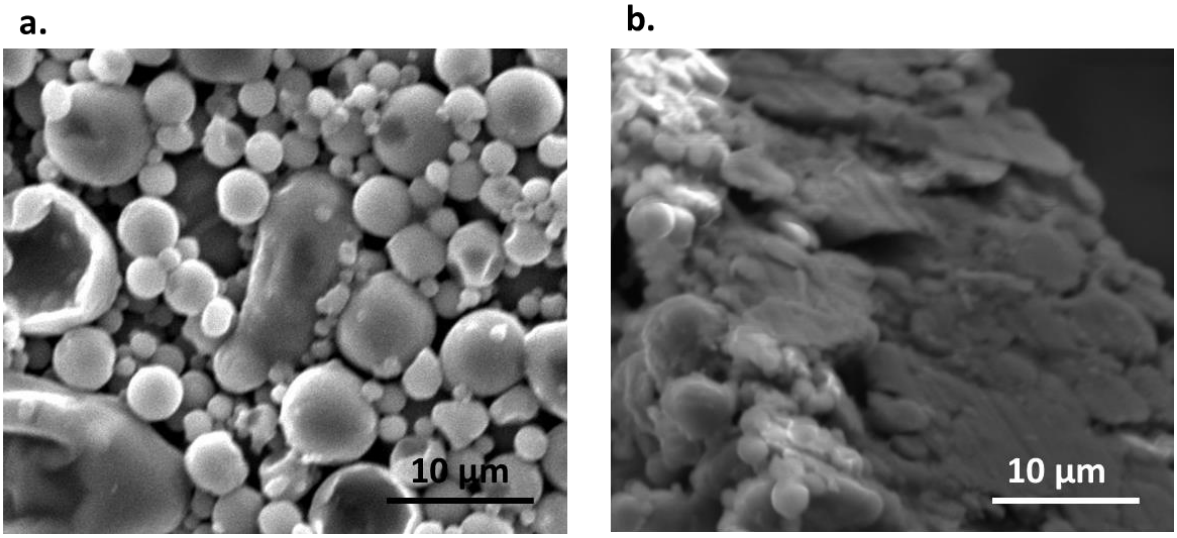


Figure V-8 : *Photographies MEB (× 5 000) de la surface de la face arrière de la cellule* ***(a)*** *avant-traitement et* ***(b)*** *post-traitement de délamination CO_2-SC.*

En conclusion, dans la gamme étudiée des paramètres opératoires, le traitement CO_2-SC ne semble pas favorable à la séparation de l'interface EVA/face arrière de la cellule.

V.5. Séparation à l'interface EVA/backsheet

V.5.1. Influence des paramètres opératoires sur la perte d'adhérence

La **Figure V-9** montre l'influence des paramètres opératoire sur la perte d'adhérence et l'expansion à l'interface EVA/backsheet. L'augmentation de la pression permet d'améliorer légèrement la séparation à cette interface avec une variation de la perte d'adhérence entre 80 % à 100 bar et légèrement au-delà de 90 % à 200 bar (**Figure V-9.b**). Une tendance similaire est observée pour l'évolution de la perte d'adhérence en fonction de la vitesse de dépressurisation avec une perte d'adhérence supérieure à 80 % dès 0,9 bar.s^{-1} (**Figure V-9.c**). Ces résultats montrent une forte corrélation entre les mesures d'expansion surfacique, précédemment décrites Chapitre 4 (cf. §IV.5), et la perte d'adhérence générée à l'interface EVA/backsheet pour ces 2 paramètres (pression et vitesse de dépressurisation). Cela n'est pas le cas pour le paramètre température comme cela sera discuté par la suite. Néanmoins à une température fixée, ces résultats montrent que la séparation de l'EVA à cette interface est fortement dépendante des contraintes mécaniques exercées par son moussage. La séparation entre les couches d'EVA et de backsheet est néanmoins incomplète, quelles que soient les conditions opératoires appliquées. Cela est probablement lié à la capacité du backsheet à accompagner les déformations de l'EVA, en particulier la courbure, réduisant ainsi les contraintes mécaniques exercées, comme discuté Chapitre 4 (cf. §IV.4.2).

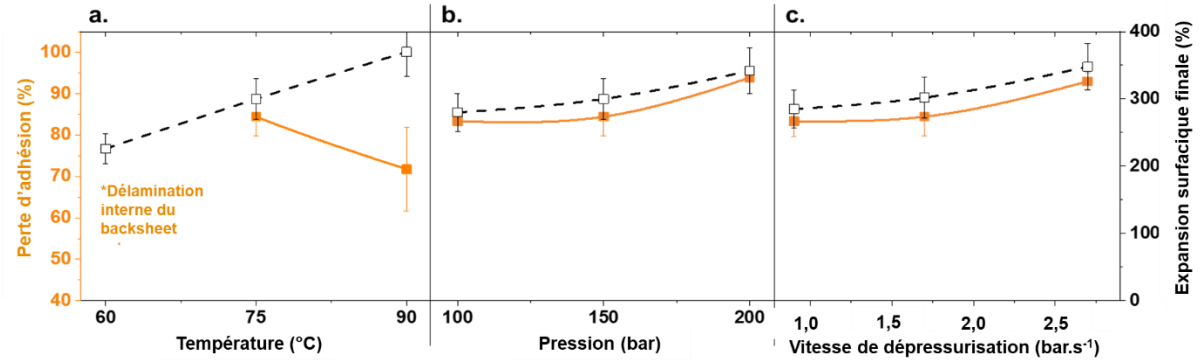


Figure V-9 : *Perte d'adhérence (orange, ordonnée gauche) et expansion surfacique finale de la couche d'EVA (noire, ordonnée à droite) à l'interface backsheet/EVA en fonction* ***(a)*** *de la température (150 bar ; 1,7 bar.s^{-1}),* ***(b)*** *de la pression (75 °C ; 1,7 bar.s^{-1}), et* ***(c)*** *de la vitesse de dépressurisation (150 bar ; 75 °C) du traitement en milieu CO_2-SC. Les lignes sont tracées en tant que guide pour l'œil.*

Par ailleurs, un effet complexe de la température est observé avec une valeur maximale de perte d'adhérence mesurée pour la température de 75 °C. Pour rappel, le backsheet est une

structure multicouche polymère (cf. Chapitre 2 §II.4.2.2), qui est dans le cadre de cette étude composée comme suit : « primer layer »/PET/PVDF. La « primer layer » est une couche dont l'objectif est d'assurer l'adhérence entre l'EVA et le backsheet. Pour les essais de perte d'adhérence, comme pour les essais de moussage, la primer layer utilisée est à base d'EVA non réticulé de grade inconnu (cf. Chapitre 2 §II.2 **Tableau II-1**). Un phénomène parasite de délamination interne du backsheet est observé (**Figure V-10.b-c**). Celui-ci limite, voir empêche, l'acquisition de mesures de perte d'adhérence pour certains points expérimentaux, comme à 60 °C par exemple. La délamination interne est identifiée graphiquement par une chute brutale de la force de pelage mesurée (**Figure V-10.a)**. Cela traduit un transfert de l'interface pelée vers l'interface la plus faiblement adhésive. Pour mieux comprendre ce phénomène il est nécessaire de s'attarder sur la nature des polymères du backsheet et leur comportement en milieu CO_2-SC (voir paragraphe suivant §V.5.2).

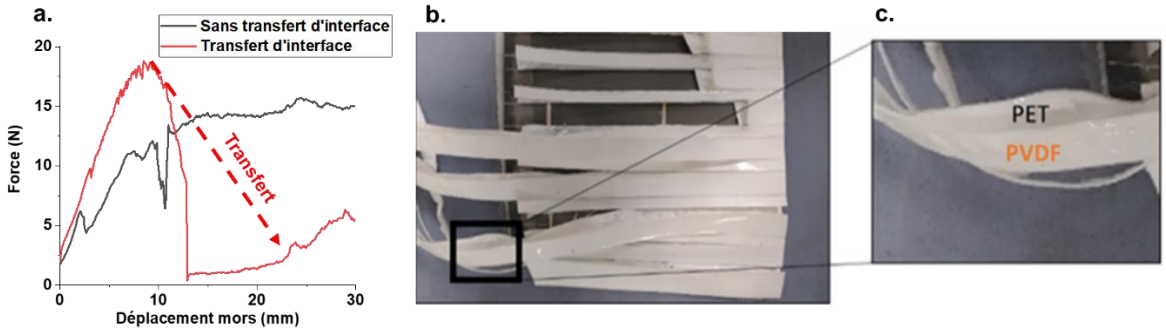


Figure V-10 : ***(a)*** *Effet du transfert d'interface sur la courbe de pelage.* ***(b)*** *Photographie d'un échantillon avec un backsheet présentant une délamination interne et* ***(c)*** *séparation à l'interface PET/PVDF.*

V.5.2. Comportement des polymères constitutifs du backsheet en milieu CO_2-SC

L'influence de la température sur la délamination interne du backsheet pourrait être, en partie, liée au fait que les propriétés des couches constitutives du backsheet peuvent être influencées par le milieu CO_2-SC. Dans l'objectif de pouvoir décrire le comportement des polymères constitutifs du backsheet dans le cadre de cette étude, leur moussabilité et leur état physique sur la gamme de conditions opératoires est détaillée par la suite. La moussabilité doit être discutée, car le moussage d'un des polymères constitutifs du backsheet est susceptible de générer des délaminations internes. Par ailleurs, l'état physique des polymères est important à considérer, afin d'être en mesure de discuter de la déformabilité relative des couches constitutives du backsheet. En effet, une différence de rigidité entre deux matériaux du backsheet peut générer des points de séparation car une couche plus rigide aura tendance à se

séparer préférentiellement de sa couche inférieure tandis que cette dernière continuera de suivre les déformations de l'EVA.

En ce qui concerne la moussabilité des polymères constitutifs du backsheet, l'EVA non-réticulé, composant la « primer layer », peut avoir un comportement similaire à l'EVA utilisé en tant qu'encapsulant. Ainsi, le moussage de la « primer layer » est possible sur la gamme de conditions opératoires mises en œuvre. A contrario, pour le PET et le PVDF, aucun moussage n'a été observé dans le domaine d'étude. Toutefois, le PVDF peut être utilisé en tant que charge [10] ou sous la forme de copolymère [11] pour l'obtention de mousses nanocellulaires, afin de jouer le rôle de stabilisant et d'agent de nucléation hétérogène grâce à son degré de cristallinité élevé.

En ce qui concerne l'état physique des polymères du backsheet, la « primer layer » est, comme l'EVA utilisé en tant qu'encapsulant, caoutchouteux et semi-cristallin à pression atmosphérique. Toutefois, le grade de l'EVA présent dans la primer layer n'est pas connu ; il n'est donc pas possible de connaître précisément sa température de fusion. Le PET est un polymère semi-cristallin (avec un taux de cristallinité X_c inférieur à 20 %) avec une température de fusion supérieure à 200 °C et une température de transition vitreuse (T_g) autour de 70 °C à pression atmosphérique. Celle-ci est abaissée en milieu CO_2 à environ 35 °C [12]. Cela signifie que sur la gamme d'étude, le PET est plus facilement déformable qu'à pression atmosphérique car il est dans un état caoutchouteux. Le PVDF est un polymère semi-cristallin de degré de cristallinité élevé (X_c > 50 %) avec une température de fusion supérieure à 150 °C et une T_g basse, d'environ − 40 °C à pression atmosphérique. [13]. Ainsi, le PVDF est caoutchouteux semi-cristallin sur la gamme de pression/température étudiée. Par conséquent, les trois polymères constitutifs du backsheet sont dans un état caoutchouteux dans le domaine de conditions opératoires étudiés. Toutefois, la cristallinité plus élevée du PVDF comparée à celle des autres polymères du backsheet peut lui conférer une rigidité plus élevée.

V.5.3. Limiter la délamination interne du backsheet

La présence de résidus de backsheet sur la surface de l'EVA après séparation est préjudiciable pour la valorisation de l'EVA, que ce soit pour sa valorisation énergétique par incinération ou pour son recyclage. En effet, la présence de résidus fluorés peut générer des effluents (gazeux ou liquide) toxiques, de type acide fluorhydrique (HF), hydrofluorocarbures (HFC) ou encore hydrocarbures perfluorés (HPF). Il est donc nécessaire d'identifier des paramètres opératoires pour lesquels la délamination interne décrite **Figure V-10** ne se produit

pas. Cette délamination interne peut se produire soit entre la « primer layer » et le PET soit à l'interface externe du backsheet (PET/PVDF).

L'étude visant à identifier ces paramètres opératoires d'intérêt s'est basée sur le traitement d'un nombre plus important d'échantillons de pelage comportant une interface EVA/backsheet (échantillon de type E6 **Tableau II-2**), à savoir quatre par point expérimental. Cela représente ainsi la mesure de 12 éprouvettes de pelage par essai. Lorsque le phénomène de transfert d'interface se produit lors de la mesure de pelage (**Figure V-10.a**) les interfaces séparées sont caractérisées par spectroscopie RAMAN afin d'identifier l'interface exacte de délamination (cf. Annexe 4). En effet, comme décrit Chapitre 2 (cf. §II.4.2.2), la comparaison des spectres des interfaces séparées aux spectres de référence de chacun des matériaux polymères présents dans un module PV permet l'identification précise de l'interface ayant été responsable de la séparation.

Cette étude a permis d'évaluer le taux de séparation interne en fonction des paramètres opératoires. Cette grandeur caractérise le pourcentage d'éprouvettes de pelage, par point expérimental, pour lesquels un transfert d'interface, comme décrit sur la **Figure V-10.a**, a été observée lors de la mesure. Ces données sont reportées sur la **Figure V-11** et mises en perspectives avec les mesures de courbures réalisées Chapitre 4 (cf. §IV.5).

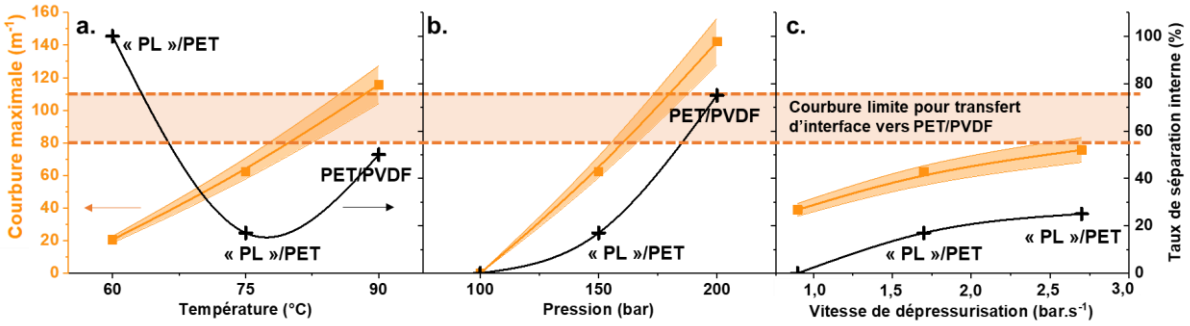


Figure V-11 : *Évolution de la courbure maximale de la feuille d'EVA en interface avec le backsheet (orange, ordonnée à gauche) et du taux de séparation interne du backsheet (%) (noir, ordonnée à droite) en fonction de* ***(a)*** *la température,* ***(b)*** *la pression et* ***(c)*** *la vitesse de dépressurisation. "PL"/PET signifie que la délamination interne s'est produite à l'interface « primer layer » (notée « PL »)/PET. PET/PVDF signifie que la délamination interne s'est produite à l'interface PET/PVDF.*

Les principales tendances concernant l'effet de la température sur la séparation des interfaces EVA/backsheet sont les suivantes. Le taux de séparation interne du backsheet le plus faible, 25 % des éprouvettes, est obtenu à 75 °C, avec une séparation interne constatée à

l'interface « PL »/PET. À 90°C, les séparations internes du backsheet se produisent pour la moitié des éprouvettes et se déroulent à l'interface PET/PVDF. Enfin à 60 °C, la séparation se produit de façon systématique, pour 100 % des éprouvettes, à l'interface « primer layer »/PET. La formation de cloques, dans la « primer layer » à 60 °C, entraine une séparation interne au niveau de cette couche (**Figure V-12**). Ce phénomène a été décrit et discuté pour l'EVA par *Sarver et al.* [14]. Le cloquage reflète le piégeage de bulles de gaz en croissance dans les couches de surface en raison de la viscosité élevée du polymère, ce qui est particulièrement fréquent dans le moussage effectué à basse température.

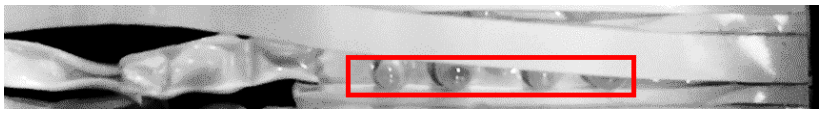


Figure V-12 : *Photographie d'une bande de pelage traitée à 60 °C, 150 bar et 1,7 bar.s^{-1} avec la zone rectangulaire rouge mettant en avant la surface de la « primer layer » cloquée et séparée du reste du backsheet.*

L'augmentation de la pression favorise la délamination interne du backsheet. À 200 bar, ces séparations sont fréquentes (taux d'occurrence égal à 75 %) et se produisent à l'interface PET/PVDF contrairement à 150 bar où elles se produisent avec moins d'occurrences (17 %) et à l'interface « primer layer »/PET. À 100 bar, aucune délamination interne n'a été observée. Enfin, le taux de séparation interne augmente légèrement avec la vitesse de dépressurisation atteignant une valeur de 25 % à 2,7 bar.s^{-1}. Ces délaminations internes se produisent uniquement à l'interface « primer layer »/PET.

Les séparations se produisant à l'interface PET/PVDF peuvent être expliquées en comparant les courbures maximales de l'EVA, mesurées *in situ*, en interface avec le backsheet en fonction des paramètres opératoires (**Figure V-11**). Les points expérimentaux pour lesquels les séparations se produisent à l'interface PET/PVDF, à savoir 90 °C (150 bar/1,7 bar.s^{-1}) et 200 bar (75 °C/1,7 bar.s^{-1}), correspondent aux essais pour lesquels les courbures maximales les plus élevées sont mesurées (supérieures à 110 m^{-1}). En effet, le PET et le PVDF, même à l'état caoutchouteux semi-cristallin sur la gamme d'étude, ne vont pas nécessairement se déformer de la même façon. Le PVDF ayant un degré de cristallinité supérieur à celui du PET est probablement plus rigide que ce dernier dans les conditions opératoires mises en œuvre. Ainsi, des courbures trop importantes de la couche d'EVA provoquent des points de séparation à l'interface PET/PVDF, ce qui induit une délamination interne du backsheet à cette interface.

Par conséquent, afin de limiter la délamination interne du backsheet et favoriser une séparation interfaciale EVA/backsheet, une température de 75 °C est plus adaptée. Celle-ci

permet à la fois d'éviter un cloquage de la « primer layer » observé à 60 °C et de limiter la courbure de l'EVA réduisant ainsi les risques de séparation à l'interface interne PET/PVDF. Par ailleurs, pour la même raison, l'augmentation de la pression au-delà de 150 bar risque également de générer une délamination interne du backsheet. La variation de la vitesse de dépressurisation a une influence moindre sur la courbure de l'EVA et sur les délaminations internes du backsheet. Ainsi, afin d'obtenir un compromis entre l'augmentation de la perte d'adhérence et la limitation des séparations internes au backsheet une température de 75 °C et une pression égale ou inférieure à 150 bar sont nécessaires.

V.6. Synthèse de la séparation induite aux différentes interfaces du module PV

Précédemment, l'étude de la perte d'adhérence à chaque interface a permis d'établir des corrélations avec le phénomène de moussage de l'EVA en fonction des paramètres opératoires. Cette étude a permis de mettre en évidence, à l'interface EVA/verre, une séparation principalement induite par les contraintes mécaniques exercées par l'expansion de l'EVA. Un comportement similaire a été mis en évidence pour l'interface EVA/backsheet, malgré l'apparition de délaminations internes à la structure multicouche du backsheet pour certains paramètres opératoires. Quant à l'interface EVA/face avant de la cellule, la nucléation de bulles dans la microstructure pyramidale de l'interface suivie d'une croissance suffisante est nécessaire pour obtenir une séparation complète. Enfin, le traitement de délamination en milieu CO_2-SC, pour les conditions opératoires mises en œuvre, ne permet pas la séparation à l'interface EVA/face arrière de la cellule. Ces résultats sont synthétisés sur la **Figure V-13**.

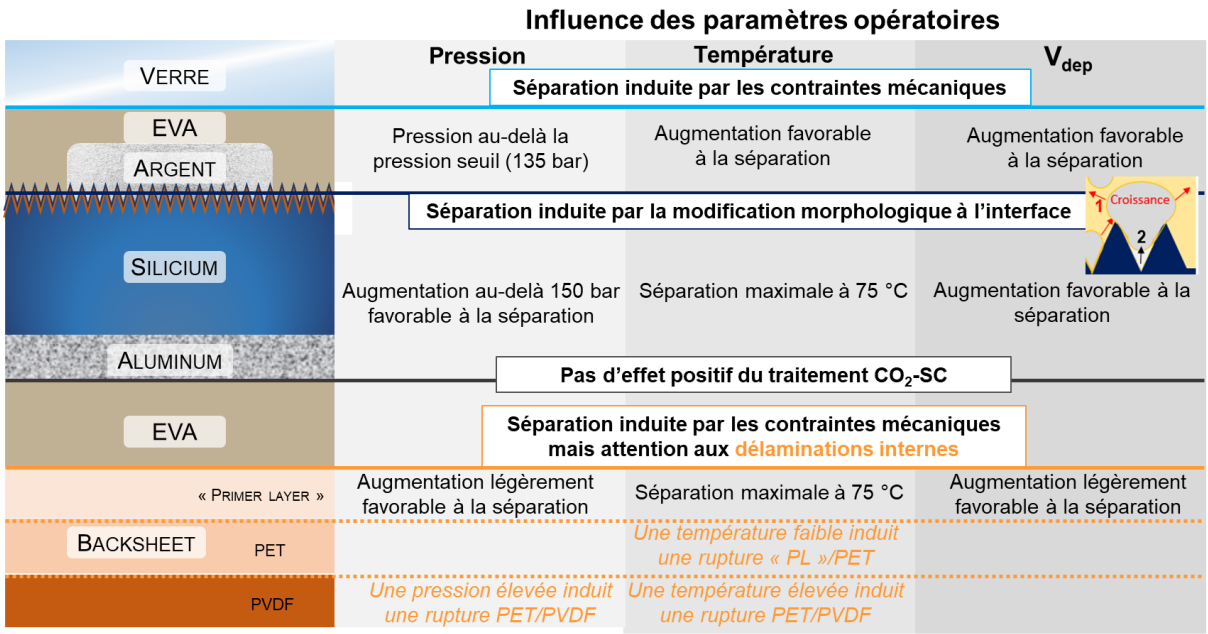


Figure V-13 : *Synthèse de la séparation induite aux différentes interfaces du module PV. Les épaisseurs des matériaux ne sont pas représentatives des épaisseurs réelles.*

En s'appuyant sur ces résultats et leurs interprétations, il est désormais possible de proposer des paramètres opératoires adaptés à la délamination complète de modules PV en milieu CO_2-SC.

V.7. Délamination de modules PV en milieu CO_2-SC à l'échelle pilote

V.7.1. Validation de la séparation des différents constituants d'un module PV par délamination CO_2-SC

Le choix des paramètres opératoires pour l'application du procédé de délamination CO_2-SC à l'échelle-pilote sur des échantillons de module PV réels de 12×12 cm² (**Figure V-14**) se base sur le retour d'expérience et les contraintes observées et décrites dans les paragraphes précédents (§V.2➔V.6). Ces échantillons de composition détaillée Chapitre 2 (cf. §II.2.1) contiennent une nouvelle interface d'étude (EVA/EVA) qui est présente sur les bords du mini-module PV où les deux feuilles d'EVA se recouvrent et encapsulent la cellule.

Afin de limiter les délaminations internes du backsheet, la température opératoire pour les essais de délamination a été fixée à 75 °C. Cette température est également adaptée pour la séparation à l'interface EVA/face avant de la cellule. Pour l'interface EVA/verre, même si une température plus élevée de 90 °C augmente la perte d'adhérence, une séparation complète a été observée pour les conditions opératoires 75 °C/150 bar/2,7 bar.s^{-1}.

L'augmentation de la vitesse de dépressurisation permet d'augmenter la perte d'adhérence quelle que soit l'interface, mis à part la face arrière de la cellule pour laquelle le

procédé de délamination CO_2-SC ne permet pas d'induire de séparation. Par conséquent, la vitesse de dépressurisation maximale atteignable par l'équipement CO_2-SC disponible (cf. Chapitre 2 §II.7.1), à savoir 2,7 bar.s^{-1}, a été mise en œuvre pour le traitement des modules PV à l'échelle pilote.

En ce qui concerne la pression, un compromis doit être trouvé entre une séparation aux interfaces EVA/verre et EVA/face avant de la cellule favorisée à pression élevée et la limitation de la délamination interne du backsheet qui a été constatée à partir de 150 bar. Par conséquent, la pression reste un paramètre à optimiser.

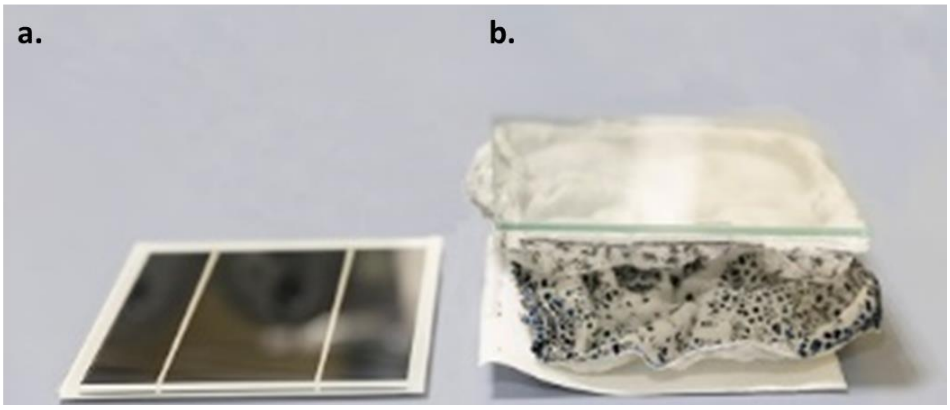
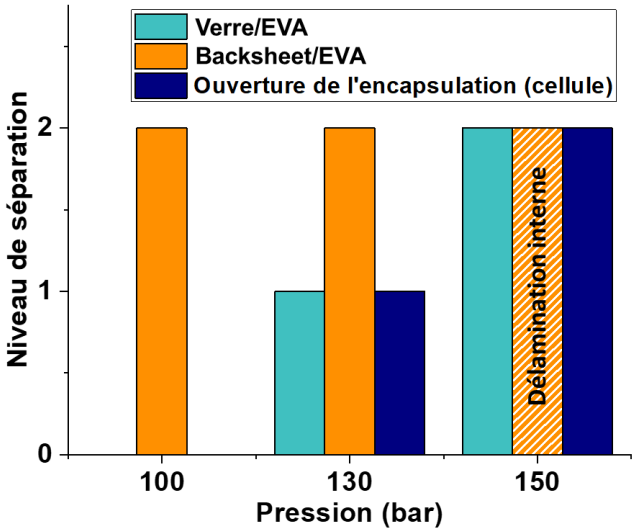


Figure V-14 : *Échantillon de module PV de surface 144 cm² **(a)** avant traitement et **(b)** après traitement CO_2-SC et pelage manuel puis reconstitution de l'empilement (à droite) (crédit photographie : ©Y. Caudic/CEA).*

En prenant en compte ces considérations opératoires, les échantillons ont été traités à l'aide du procédé de délamination CO_2- SC grâce à un cycle de traitement composé d'une mise sous pression à la pression opératoire : à 100, 130 ou 150 bar à 75 °C, une phase d'absorption du CO_2 dans l'EVA pendant une durée suffisante pour que le CO_2 soit absorbé dans l'EVA sur la totalité du volume de l'échantillon, suivie d'une dépressurisation rapide à 2,7 bar.s^{-1} générant le moussage de l'EVA. Ce traitement provoque la délamination du module PV (**Figure V-14.b**) avec différents niveaux de séparation selon la pression opératoire mise en œuvre (**Figure V-15**).



Niveau de séparation	Critère associé au pelage manuel
0	Non séparable
1	Séparable difficilement
2	Séparable facilement

Figure V-15 : *Évolution du niveau de séparation, évalué par pelage manuel, pour chaque interface du module PV généré par un traitement de délamination CO_2-SC à 75 °C et 2,7 bar.s^{-1} pour différentes conditions de pression (100, 130 et 150 bar).*

À 100 bar, le moussage de l'EVA ne permet pas de séparer le verre et l'EVA. Toutefois, le backsheet peut être pelé avec quelques résidus d'EVA et de cellule sur sa surface. L'observation montre que les résidus sont situés sur le bord de l'échantillon du module PV, là où se trouvent les interfaces EVA/EVA.

À 130 bar, la séparation à l'interface verre/EVA est incomplète et le pelage manuel est difficile. Une ouverture de l'encapsulation, à savoir une séparation des zones où les deux feuilles d'EVA se recouvrent et enferment la cellule, permet la séparation difficile de l'EVA avec l'arrière de la cellule. Comme pour le test à 100 bar, le backsheet peut être facilement retiré avec toutefois quelques résidus d'EVA et de cellule.

À 150 bar, une meilleure délamination se produit allant jusqu'à des zones de séparation complètes pour les interfaces verre/EVA et EVA/backsheet. Le verre peut être pelé manuellement du sandwich EVA/cellule/EVA, sans difficulté, avec peu de résidus sur le verre. Le backsheet peut être facilement isolé de la structure même si une délamination interne génère des résidus de PVDF sur l'EVA en face arrière du module PV. En ce qui concerne le sandwich EVA/cellule/EVA, les deux couches d'EVA se séparent l'une de l'autre et la cellule est accessible. Cela facilite ainsi la récupération des métaux d'intérêt en vue de leur recyclage.

En conclusion de ces essais, l'augmentation de la pression opératoire à 150 bar est nécessaire afin de permettre une séparation à l'interface verre/EVA. Ces résultats confirment les mesures réalisées sur la perte d'adhérence à cette interface en fonction de la pression où un abaissement de la force de pelage de 95 % avait été mesuré à 150 bar, contre 80 % à 100 bar.

En ce qui concerne la cellule, les interprétations sont plus délicates à réaliser car celle-ci se fragmente, contrairement aux essais réalisés pour le pelage à 180° où elle est rigidifiée. Toutefois, une augmentation de la pression semble favoriser la séparation entre l'EVA et la cellule, plus particulièrement à la face avant de cette dernière. Le backsheet peut être séparé relativement facilement dès 100 bar. Cela est bien corrélé avec la faible influence de la pression sur la perte d'adhérence mesurée à cette interface, celle-ci est de l'ordre de 85 % à 100 et 150 bar. Les plus faibles pressions (100, 130 bar) semblent même favorables car elles limitent les résidus de backsheet, générés par la délamination interne de ce dernier. Cela confirme bien les résultats issus de l'étude spécifique à la délamination interne du backsheet mettant en avant une augmentation du taux de séparation interne en fonction de la pression.

Pour être en mesure de séparer efficacement à la fois le verre et le backsheet, tout en ouvrant l'encapsulation de la cellule, l'utilisation d'un seul cycle de traitement n'est pas suffisante.

V.7.2. La succession de cycles pour une délamination sélective

Afin d'améliorer la délamination, la méthode dite « pulsée », consistant à réaliser plusieurs cycles successifs d'absorption et de dépressurisation, a été décrite dans le brevet CEA (FR3088579) [15]. (**Figure V-16**). Cette méthode permet d'ajuster les conditions opératoires, en fonction de l'interface à séparer, de sorte à délaminer les différentes couches une par une. Cette méthode peut également permettre d'optimiser le temps de traitement total en utilisant des cycles avec des paliers de traitement plus courts.

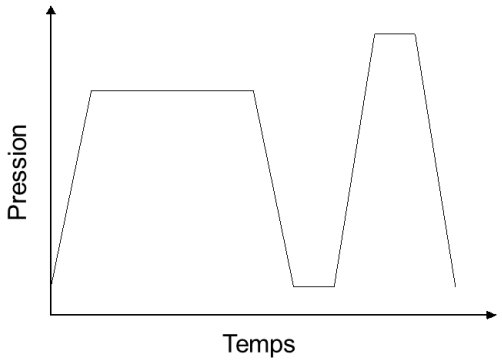


Figure V-16 : *Succession de cycles de traitement de délamination CO_2-SC – méthode dite « pulsée ».*

Cette méthode a été appliquée avec deux cycles successifs à des pressions respectives de 130 et 150 bar à une température de 75 °C avec une vitesse de dépressurisation de 2,7 bar.s^{-1}. Le premier cycle, avec une pression opératoire de 130 bar, a deux objectifs :

- Séparer le backsheet sans délamination interne grâce à une pression opératoire inférieure à 150 bar pour minimiser les résidus fluorés sur l'EVA,
- Réaliser un premier moussage de l'EVA en face avant de la cellule, amorçant des zones de séparation et créant des chemins de pénétration en vue d'un second cycle plus court.

Ensuite, un second cycle à 150 bar avec un palier d'absorption de CO_2 dans l'EVA avec une durée plus faible est réalisé afin de finaliser la séparation entre le verre et l'EVA, et permettre l'accès à la cellule en vue de la récupération des métaux.

Le premier cycle de traitement permet de retirer le backsheet facilement (**Figure V-17** et **Figure V-18.d**). Le module restant est constitué du verre et des deux feuilles d'EVA encapsulant la cellule. Le premier cycle permet également une ouverture du sandwich EVA/cellule/EVA facilitant l'accès au CO_2 en vue du second cycle. Enfin, la délamination à l'interface verre/EVA est initiée avec des premières zones de séparation identifiées (**Figure V-17**).

Figure V-17 : *Photographie de l'échantillon à la sortie du réacteur suite au premier cycle.*

Le second cycle finalise la séparation du verre (**Figure V-18.a**) à l'ensemble EVA/cellule/EVA. Par ailleurs, la couche d'EVA en adhérence avec la face avant de la cellule (**Figure V-18.b**) et celle en adhérence avec la face arrière de la cellule (**Figure V-18.c**) peuvent être séparées l'une de l'autre avec une séparation préférentielle à l'interface EVA/face avant de la cellule. Cette ouverture de l'encapsulation de la cellule donne un accès libre aux matériaux qui la composent.

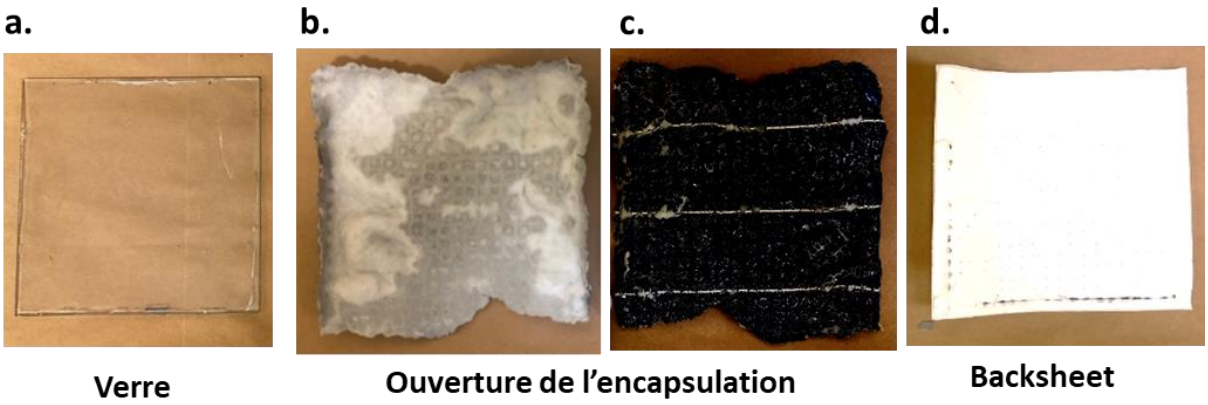


Figure V-18 : *Photographies des différents constituants séparés du module PV après deux cycles de traitement CO_2-SC et pelage manuel avec **(a)** le verre, **(b)** la feuille d'EVA positionnée en face avant du module, **(c)** face avant de la cellule avec la feuille d'EVA en adhérence sur la face arrière de la cellule, et **(d)** le backsheet.*

En conclusion, l'utilisation de deux cycles permet une délamination sélective satisfaisante en fonction des cycles opérés avec un cycle basse-pression (130 bar) adapté à la séparation du backsheet et un cycle haute-pression (150 bar) adapté à celle du verre ainsi qu'à l'ouverture de l'encapsulation. Par ailleurs, l'utilisation de deux cycles successifs permet un gain de temps de plus de 30 % comparé à l'utilisation d'un seul cycle.

V.8. Effet du vieillissement sur la séparation

L'ensemble des essais présentés ci-dessous a été réalisé sur des échantillons neufs. Or, les panneaux PV en fin de vie ont subi un vieillissement naturel tout au long de leurs années d'usage modifiant les propriétés des polymères qui les composent et en particulier l'EVA [16]. Ce vieillissement génère notamment une perte d'adhérence aux différentes interfaces du module PV [16,17].

Pour étudier l'influence du vieillissement des modules PV sur l'application du procédé de délamination CO_2-SC, des échantillons de pelage ont été placés dans une enceinte de vieillissement à 85% d'humidité relative et 85 °C pendant 1000 heures selon la norme IEC 61215 [18]. Le vieillissement diminue la résistance au pelage avant traitement pour l'interface avec le verre et celle de la face avant de la cellule. En revanche, dans le cas de l'interface avec le backsheet la perte d'adhérence mesurée après vieillissement est pratiquement identique à celle mesurée avant vieillissement (**Tableau V-1**). Cet abaissement de la force de pelage après vieillissement est plus marqué pour le verre.

Tableau V-1 : *Synthèse des forces de pelage de référence (N.mm^{-1}) pour les échantillons avant vieillissement et après 1000 h de vieillissement en chaleur humide, et perte d'adhérence (%) induite par les 1000 h de vieillissement en chaleur humide.*

Interface	**Verre**	**Face avant de la cellule**	**Backsheet**
Force de pelage de référence **avant vieillissement** (N.mm^{-1})	**13,5±0,8**	**7,6±0,8**	**6,6±0,3**
Force de pelage **après traitement** (N.mm^{-1})	**8,9±0,6**	**6,1±0,5**	**6,1±0,5**
Perte d'adhérence après vieillissement (sans traitement CO_2) (%)	**34,1**	**19,7**	**7,6**

L'effet du traitement CO_2-SC sur la force résiduelle de pelage mesurée post-traitement a été évalué sur des échantillons vieillis et des échantillons non vieillis issus du même lot de production, afin de comparer l'effet du vieillissement sur les séparations induites aux interfaces (**Figure V-19**). Les résultats sont présentés à partir de la force résiduelle et non de la perte d'adhérence, car la force de pelage de référence n'est pas la même pour l'échantillon vieilli et l'échantillon non vieilli.

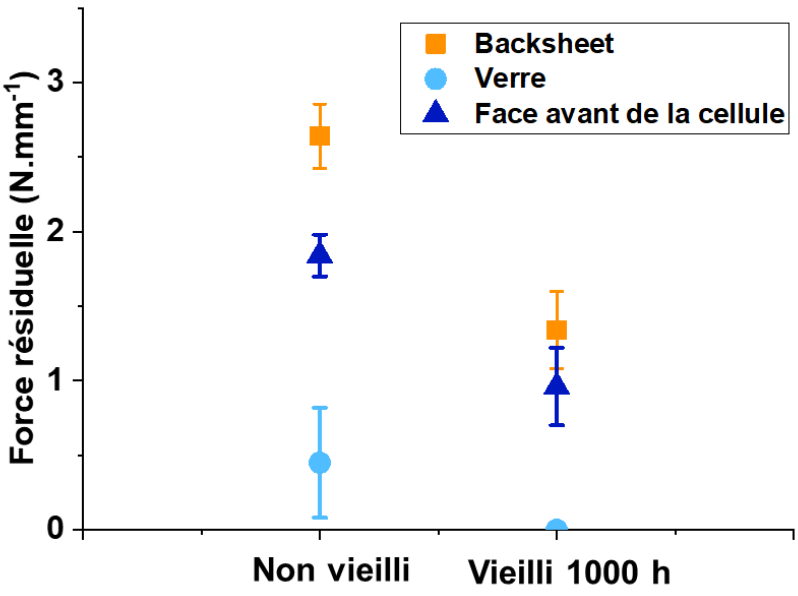


Figure V-19 : *Comparaison de la force résiduelle (N.mm^{-1}) après traitement au CO_2 pour des échantillons non vieillis et vieillis 1000 heures, traité à une température de 75 °C ; une pression de 150 bar et une vitesse de dépressurisation de 1,7 bar.s^{-1}.*

Après vieillissement, la force résiduelle après traitement CO_2-SC est plus faible quelle que soit l'interface considérée. Une séparation complète est notamment obtenue pour le verre. Ceci met en évidence que le traitement est logiquement plus efficace sur les modules PV en fin de vie grâce à la perte d'adhérence déjà induite par le vieillissement.

Ici, le vieillissement a été simulé grâce à une atmosphère humide. Or, l'humidité n'est pas la seule source de dégradation de l'encapsulant. En effet, les rayonnements UV induisent également une modification des propriétés adhésives du polymère [16]. Il n'existe pas, à notre connaissance, des tests de vieillissement sous rayonnements UV permettant de simuler leur effet sur une période d'étude représentative (inférieure à 6 mois). La possibilité de réaliser ces mesures sur des modules en fin de vie réels est complexe car la découpe induit la casse du verre trempé, et modifie ainsi l'étude pouvant être réalisée à partir de ces échantillons.

V.9. Conclusion

L'étude de la perte d'adhérence par mesure de pelage à 180° couplée à la compréhension des mécanismes de moussage de l'EVA en milieu CO_2- SC a permis de faire des corrélations entre l'étude du moussage de l'encapsulant et l'étude de la séparation générée aux différentes interfaces du module PV en fonction des paramètres opératoires que sont la température, la pression et la vitesse de dépressurisation.

Chaque interface du panneau photovoltaïque est spécifique et les matériaux (verre, backsheet et cellule) sont plus ou moins difficilement séparables de l'encapsulant EVA. Ainsi, la perte d'adhérence à l'interface EVA/verre a montré une forte corrélation avec l'augmentation des déformations de l'EVA. Ceci met en avant une forte sensibilité de cette interface aux contraintes mécaniques exercées par le moussage de l'EVA. Par conséquent, une augmentation de la pression, de la température ou de la vitesse de dépressurisation permet dans tous les cas d'améliorer la séparation à cette interface. Des délaminations totales ont été mises en évidences pour des conditions opératoires de 90 °C/150 bar/1,7 bar.s^{-1} et 75 °C/150 bar/2,7 bar.s^{-1}.

En ce qui concerne l'interface EVA/face avant de la cellule, un comportement plus complexe a été mis en évidence. La formation de bulles d'une taille du même ordre de grandeur (de 5 à 10 µm) que la texturation de la surface de la cellule est nécessaire pour observer une séparation effective de l'EVA. Toutefois, cette condition n'est pas suffisante ; une croissance importante des bulles de l'EVA est requise pour permettre l'arrachement de la matière de la structure EVA/face avant cellule. Pour cela, l'abaissement de la rigidité du polymère grâce à la fusion de ses cristallites est nécessaire. Ainsi, les traitements réalisés à 75 °C/200 bar/1,7 bar.s^{-1} et 75 °C/150 bar/2,7 bar.s^{-1} ont permis la séparation complète de l'EVA à cette interface.

Pour l'interface EVA/face arrière de la cellule, le procédé de délamination CO_2-SC n'a pas permis dans les conditions de pression/température utilisées de générer une perte d'adhérence. Cela est dû à la rupture cohésive de la couche d'aluminium.

Enfin, la perte d'adhérence à l'interface EVA/backsheet est fortement corrélée avec l'augmentation de l'expansion de l'EVA. Si aucune condition opératoire n'a permis une séparation complète, une perte d'adhérence supérieure à 80 % est mesurée dès 100 bar. Par ailleurs, un phénomène parasite de délamination interne de la structure polymère multicouche du backsheet a été mis en évidence. Celle-ci doit être évitée afin de limiter la présence de composés fluorés sur l'EVA. Des paramètres opératoires pour lesquels ce phénomène est plus limité ont été identifiés. Ainsi, une température de fonctionnement de 75 °C et une pression limitée (≤ 150 bar) doivent être utilisées.

Ce travail de compréhension par interface, a permis la réalisation de premiers essais de faisabilité du procédé de délamination CO_2-SC à l'échelle pilote sur des échantillons de modules PV de dimensions 12×12 cm². Des résultats encourageants ont été obtenus grâce à la réalisation de deux cycles successifs, dans un objectif de délamination successive du backsheet et du verre, respectivement à 130 et 150 bar (75 °C/2,7 bar.s^{-1}) avec des durées de traitement réduites. Enfin, la démonstration de l'applicabilité sur des modules vieillis met en évidence des résultats prometteurs du procédé de délamination CO_2-SC pour le traitement de modules PV en fin de vie en vue de leur recyclage.

V.10. Références

[1] A. Briand, A. Leybros, O. Doucet, M. Vite, A. Gasmi, J.C. Ruiz, F. Lamadie, A. Grandjean, Deformation-induced delamination of photovoltaic modules by foaming ethylene-vinyl acetate with supercritical CO_2, Journal of CO_2 Utilization. 59 (2022) 101933. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.101933.

[2] V. Chapuis, V. Pélisset, M. Raeis-Barnéoud, H.-Y. Li, L.-E. Perret-Aebi, Compressive-shear adhesion characterization of polyvinyl-butyral and ethylene-vinyl acetate at different curing times before and after exposure to damp-heat conditions, Progress in Photovoltaics: Research & Applications. 22 (2014) 405–414. https://doi.org/10.1002/pip.2270.

[3] S.R. Leadley, J. Watts, The use of XPS to examine the interaction of poly(acrylic acid) with oxidised metal substrates, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 85 (1997) 107–121. https://doi.org/10.1016/S0368-2048(97)00028-5.

[4] R. Einhaus, E. Vazsonyi, J. Szlufcik, J. Nijs, R. Mertens, Isotropic texturing of multicrystalline silicon wafers with acidic texturing solutions, Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference. (1997).

[5] J. Tracy, N. Bosco, R. Dauskardt, Encapsulant Adhesion to Surface Metallization on Photovoltaic Cells, IEEE Journal of Photovoltaics. 7 (2017) 1635–1639. https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2017.2746572.

[6] F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, Industrial & Engineering Chemistry 56 (1964) 40–52. https://doi.org/10.1021/ie50660a008.

[7] J.F. Watts, G.W. Critchlow, D.E. Packham, B. Kneafsey, M. Sherriff, M.E.R. Shanahan, B.C. Cope, M.W. Pascoe, A.J.G. Sagar, K.W. Allen, D.G. Dixon, J. Guthrie, D.P. Melody, G. Leggett, C.A. Finch, A. Maddison, N.R. Whitehouse, A, in: Handbook of Adhesion, John Wiley & Sons, Ltd, 2005: pp. 1–58. https://doi.org/10.1002/0470014229.ch1.

[8] V. Popovich, Microstructure and mechanical aspects of mulltricrystalline silicon solar cells, Delft University of Technology, 2013.

[9] J.A. Sarver, J.C. Hassler, E. Kiran, Linking thermophysical and rheological properties to the selection of CO_2 foaming conditions of rubbery elastomers using the relative rigidity reduction path, Journal of Supercritical Fluids. 166 (2020). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105015.

[10] Z. Shi, X. Ma, G. Zhao, G. Wang, L. Zhang, B. Li, Fabrication of high porosity Nanocellular polymer foams based on PMMA/PVDF blends, Materials and Design. 195 (2020). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109002.

[11] S. Cardea, M. Sessa, E. Reverchon, Supercritical Phase Inversion To Form Drug-Loaded Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Membranes, Industrial & Engineering Chemistry Research. 49 (2010) 2783–2789. https://doi.org/10.1021/ie901616n.

[12] Z. Zhong, S. Zheng, Y. Mi, High-pressure DSC study of thermal transitions of a poly(ethylene terephthalate)/carbon dioxide system, Polymer. 40 (1999) 3829–3834. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00594-1.

[13] Y.-T. Shieh, T.-T. Hsiao, S.-K. Chang, CO2 pressure effects on melting, crystallization, and morphology of poly(vinylidene fluoride), Polymer. 47 (2006) 5929–5937. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.06.022.

[14] J.A. Sarver, J.L. Sumey, M.L. Williams, J.P. Bishop, D.M. Dean, E. Kiran, Foaming of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate-co-carbon monoxide) and their blends with carbon dioxide, Journal of Applied Polymer Science. 135 (2018) 45841. https://doi.org/10.1002/app.45841.

[15] J.-C. Ruiz, L.-P. Sales Silva, C. Audoin, G. Lumia, M. Serasset, Procédé de délamination d'un dispositif multicouche, FR3088579, 2020.
[16] J. Tracy, D.R. D'hooge, N. Bosco, C. Delgado, R. Dauskardt, Evaluating and predicting molecular mechanisms of adhesive degradation during field and accelerated aging of photovoltaic modules, Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 26 (2018) 981–993. https://doi.org/10.1002/pip.3045.
[17] J. Tracy, N. Bosco, F. Novoa, R. Dauskardt, Encapsulation and backsheet adhesion metrology for photovoltaic modules, Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 25 (2017) 87–96. https://doi.org/10.1002/pip.2817.
[18] Norme Internationale - Modules Photovoltaïques au silicium cristallin pour application terrestre - Qualification de la conception et homologation, (2009).

Conclusion générale et perspectives

Le volume de panneaux photovoltaïques (PV) en fin de vie à traiter va considérablement augmenter au cours de la prochaine décennie pour atteindre entre 2 et 8 millions de tonnes de déchets dans le monde en 2030. Dans un objectif de recyclage des constituants à forte valeur ajoutée des modules photovoltaïques en fin de vie, leur séparation sélective est essentielle. Dans ce cadre, le procédé de délamination en milieu CO_2 supercritique est une solution technique prometteuse en tant qu'alternative aux procédés de délamination par voie chimique, thermique ou mécanique qui sont faiblement efficaces ou peu respectueux de l'environnement.

Le procédé de délamination en milieu CO_2 supercritique, étudié dans le cadre de cette thèse, est constitué de trois étapes ; l'absorption du CO_2 dans l'encapsulant EVA, le moussage de l'encapsulant EVA provoqué par une dépressurisation rapide du système et la séparation induite à chaque interface en contact avec l'EVA. Ce travail de thèse avait pour objectif scientifique la compréhension des mécanismes mis en jeu aux interfaces (fluide/matériau – matériau/matériau) lors de ces différentes étapes de traitement et la corrélation des phénomènes observés avec les paramètres opératoires mis en œuvre : pression, température et vitesse de dépressurisation. Cette compréhension devait permettre d'acquérir un socle de connaissances permettant d'identifier les verrous techniques associés au procédé de délamination et les leviers nécessaires à sa mise en œuvre. Ce travail de compréhension s'est appuyé sur de nombreuses observations *in situ* rendues possibles, grâce au couplage d'un autoclave haute pression à hublots transparents avec un montage optique. L'encapsulant EVA est un élastomère semi-cristallin, ayant un domaine de fusion à pression atmosphérique compris entre 65 et 80 °C. Or, le milieu CO_2 abaisse le domaine de fusion des polymères. Pour l'EVA, celui-ci est réduit en milieu CO_2-SC à 70-78 °C. Afin d'étudier l'influence de l'état physique de cet encapsulant semi-cristallin, ce travail s'est intéressé à trois températures d'étude, l'une en-dessous de la plage de fusion (60 °C), l'une au milieu (75 °C) et une au-dessus (90 °C).

Dans un premier temps, l'étude de l'absorption du CO_2 dans l'EVA a permis de déterminer l'influence des paramètres opératoires (pression et température) sur la solubilité du CO_2 dans l'EVA et le coefficient de diffusion associé. Ainsi, la fraction volumique de CO_2 absorbé dans l'EVA est deux fois supérieure à 60 °C, avec une valeur comprise entre 0,15 et 0,18 $cm^3_{CO2}.cm^{-3}_{EVA}$ (pour une pression entre 100 et 200 bar), qu'à 90 °C. L'augmentation de la température permet de favoriser une diffusion plus rapide du CO_2 dans l'EVA, avec des valeurs de coefficient de diffusion respectives de 1,1; 1,3 et $1{,}8\times10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$ pour des températures de 60 ; 75 et 90 °C pour une pression supérieure à 130 bar. Par la suite, l'étude de l'influence des interfaces du module photovoltaïque sur l'absorption du CO_2 dans l'EVA, a

montré l'existence d'un comportement significativement différent entre la feuille d'encapsulant positionnée en face avant du module (entre le verre et la cellule), et celle en face arrière du module (entre la cellule et le backsheet). En effet, la diffusion du CO_2 est nettement plus rapide en face arrière du module, car la structure microporeuse de la face arrière de la cellule permet au fluide de s'y diffuser librement. Les interfaces EVA/verre et EVA/face avant de la cellule ont une faible influence sur la diffusivité apparente du CO_2 au niveau de la face avant du module, couche cinétiquement limitante. À partir de ces informations, l'estimation du temps de mise en contact nécessaire pour une absorption homogène du CO_2 sur la totalité du volume d'un panneau photovoltaïque de taille réelle (1×1,6 m²), est supérieure à 500 jours. Cela a mis en évidence que la diffusivité du CO_2 était très limitante pour la mise en œuvre du procédé à l'échelle industrielle et représente un véritable verrou technique pour lequel un pré-traitement devra être mis en œuvre.

Dans un second temps, lors de la phase de moussage de l'EVA, la compréhension des étapes de formation puis de croissance de bulles en amont de l'expansion du polymère est déterminante pour pouvoir expliquer les séparations induites par le moussage de l'EVA. Pour ce faire, une étude paramétrique a été menée visant à déterminer l'influence des trois principaux paramètres opératoires que sont la température (entre 60 et 90°C), la pression (entre 100 et 200 bar) et la vitesse de dépressurisation (entre 0,9 et 2,7 $bar.s^{-1}$). En ce qui concerne la phase de formation des bulles, une relation maitresse, entre la densité de bulles et leur rayon, a été établie et a mis en évidence l'existence d'un rayon limite d'environ 4,2 µm. L'étude menée a permis de démontrer l'influence importante de l'état physique du polymère. L'augmentation de la température induit une perte de rigidité du polymère favorisant, à la fois une croissance des bulles plus rapide et une expansion plus importante. Par ailleurs, l'augmentation de la pression permet de nettement favoriser la formation de nuclei entrainant la formation de bulles de plus petites tailles, avec un rayon moyen de 5 µm à 200 bar contre 16 µm à 150 bar. Par ailleurs, l'existence d'une pression seuil, comprise entre 130 et 140 bar a été mise en évidence. En dessous de cette pression, aucune bulle ne se forme à cœur de l'EVA ; celles-ci nucléent uniquement aux interfaces, et les déformations de l'encapsulant sont limitées. L'augmentation de la vitesse de dépressurisation permet de réduire la taille des bulles formées, avec un rayon de 9 µm à 2,7 $bar.s^{-1}$ contre 50 µm à 0,9 $bar.s^{-1}$. De plus, les déformations de l'EVA sont maximisées lorsque la vitesse de dépressurisation est plus élevée. Enfin, l'étude de l'influence des interfaces a mis en évidence une différence de comportement significative entre les deux feuilles d'EVA. La feuille d'EVA en face arrière du module (cellule/backsheet) se courbe de

façon plus importante que celle en face avant du module (verre/cellule) se déformant préférentiellement par expansion longitudinale.

En s'appuyant sur les grandeurs (taille de bulles de CO_2 dans l'EVA et déformations de l'EVA via les termes d'expansions surfacique et longitudinale) mesurées *in situ* lors de l'étude du moussage, les mécanismes de séparation des différentes interfaces du module photovoltaïque ont pu être expliqués. Ce travail a permis de démontrer la forte corrélation entre la perte d'adhérence aux interfaces EVA/verre et EVA/backsheet avec l'expansion de l'encapsulant illustrant une forte sensibilité aux contraintes mécaniques exercées par les déformations de l'EVA. Toutefois, la structure multicouche du backsheet (EVA non réticulé/PET/PVDF) complexifie son comportement puisque des séparations internes sont générées à 60 °C à cause d'un phénomène de cloquage ou bien lorsque la courbure de l'EVA est trop importante, pour une température de 90 °C (150 bar/1,7 bar.s^{-1}) ou une pression de 200 bar (75°C/1,7 bar.s^{-1}).

En ce qui concerne les interfaces en contact avec la cellule, aucune séparation n'a été mise en évidence pour la face arrière. Pour la face avant de la cellule, la modification morphologique à l'interface avec l'EVA induite par la nucléation et la croissance de bulles dans la microstructure pyramidale de sa surface semble jouer un rôle prépondérant. En effet, afin de séparer l'EVA de la surface avant de la cellule, il est nécessaire que des bulles d'une taille du même ordre de grandeur (de 5 à 10 µm) que la texturation de la face avant de la cellule soient formées et suivies d'une croissance/expansion suffisante permettant d'arracher la matière de l'encapsulant de cette surface.

À partir de l'ensemble de ces mesures, il a été possible d'identifier les paramètres opératoires favorisant un moussage de l'EVA, capable de générer des contraintes mécaniques plus élevées pour induire des séparations aux différentes interfaces du module photovoltaïque. Pour cela, l'augmentation de la température et de la vitesse de dépressurisation sont favorables. Tandis que pour la pression, il est surtout nécessaire de mettre en œuvre une pression supérieure à la pression seuil comprise entre 130 et 140 bar.

En s'appuyant sur ces résultats et leurs interprétations, des paramètres opératoires adaptés à l'optimisation du procédé de délamination CO_2-SC à l'échelle pilote ont été évalués pour le traitement d'échantillons de modules photovoltaïques de dimensions 12×12 cm². Pour limiter la délamination interne du backsheet, pouvant générer des résidus fluorés en surface de l'EVA, une température de 75 °C doit être mise en œuvre. Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse de dépressurisation favorisant une meilleure séparation quelle que soit l'interface, a été

maximisée à une valeur de 2,7 bar.s^{-1}. Quant à la pression, il est nécessaire de mettre en œuvre deux cycles de traitement successifs permettant une délamination sélective complète du module photovoltaïque. Pour cela, un premier traitement à 130 bar est effectué pour séparer le backsheet en limitant ses résidus, puis un second à 150 bar pour séparer le verre et ouvrir l'encapsulation de la cellule donnant un accès libre aux métaux en vue de leur extraction.

Les perspectives identifiées visant à lever les verrous scientifiques et technologiques restants sont les suivantes. En ce qui concerne les verrous scientifiques, il serait intéressant de considérer la versatilité du procédé de délamination en appliquant la méthodologie décrite sur d'autres polymères. L'établissement de la relation maitresse entre la densité de bulles et leur rayon pourrait ainsi être réalisée, afin d'être en mesure de corréler celle-ci à des paramètres physiques telles que les propriétés viscoélastiques. Par ailleurs, le démarrage net de la phase d'expansion a fait l'objet d'une hypothèse au sein de ce travail. Celle-ci consiste à dire que l'expansion est déclenchée lorsque la somme des forces externes à l'EVA, principalement liée à la pression de l'autoclave et aux forces d'adhérences mises en jeu, est supérieure à la somme des forces internes, principalement liée à la pression interne du polymère. Cette proposition pourrait être validée par des calculs mécaniques et des expérimentations adaptées à la démonstration du phénomène.

D'autres perspectives concernent l'accompagnement du changement d'échelle du procédé de délamination en milieu CO_2 supercritique, à partir de ces premiers résultats prometteurs. Face au verrou technique de la diffusivité limitante du CO_2, des méthodes de pré-traitement « diffusionnel » doivent être évaluées et mises en œuvre afin de permettre la réduction du temps de traitement à une durée acceptable en vue d'une exploitation industrielle. Par ailleurs, un avantage potentiel de ce procédé pour une intégration sur une ligne de recyclage est son adaptabilité à la nature du déchet de panneau à traiter. En effet, le flux de déchets de panneaux photovoltaïques en fin de vie est aussi bien composé de panneaux intègres que cassés. Par ailleurs, les matériaux mis en œuvre peuvent différer d'un panneau à l'autre. Même si cette thèse s'est consacrée à l'étude du flux majoritaire de déchets, d'autres encapsulants que l'EVA peuvent être utilisés (polyoléfines, ionomères…), en particulier pour les futures générations de panneaux photovoltaïques mettant en œuvre des technologies de cellule (à base de pérovskites) très sensibles à l'humidité. Par ailleurs, la structure des matériaux d'interface peut également varier. Par exemple, le verre peut être texturé, tandis que le backsheet peut avoir une composition différente, ou bien être substitué par un verre en face arrière du module dans le cadre de panneaux bifaciaux. De plus, l'intégration des fils à base de cuivre permettant la

connexion électrique des cellules au sein des modules n'a pas été étudiée. Une partie de ce travail de développement du procédé pour une intégration sur une ligne pilote de recyclage, ayant pour objectif de traiter environ 1 000 tonnes de panneaux par an, est notamment mis en œuvre dans le cadre du projet européen PHOTORAMA. Ce projet devrait permettre d'identifier les voies de valorisation des différents composants du module photovoltaïque délaminé. Ainsi, le recyclage à haute-pureté du verre, voire sa réutilisation, pourront être étudiés. Enfin, la récupération des métaux d'intérêt présents dans la cellule (silicium et argent) avec une pureté élevée, représentant un enjeu important pour l'intérêt économique et environnemental d'une usine de recyclage de panneaux photovoltaïques, devra être adressée. Pour cela, se pose notamment la question de la mise en œuvre nécessaire ou non d'une étape de post-traitement permettant de finaliser la séparation entre les fragments de cellule et l'EVA pour leurs recyclages spécifiques. Pour l'ensemble des voies de valorisation envisageables, la non contamination des matériaux par un solvant organique, inhérente au procédé CO_2 supercritique, pourrait représenter un avantage important. Enfin, ce procédé, appliqué ici pour la délamination de modules photovoltaïques pourrait être transposé à d'autres structures multicouches composées d'un polymère moussable par CO_2, telles que les cartes électroniques ou encore les écrans LCD.

Annexes

Annexe 1

Compléments d'information associés au modèle de diffusion 3D développé sous COMSOL®

Optimisation du maillage

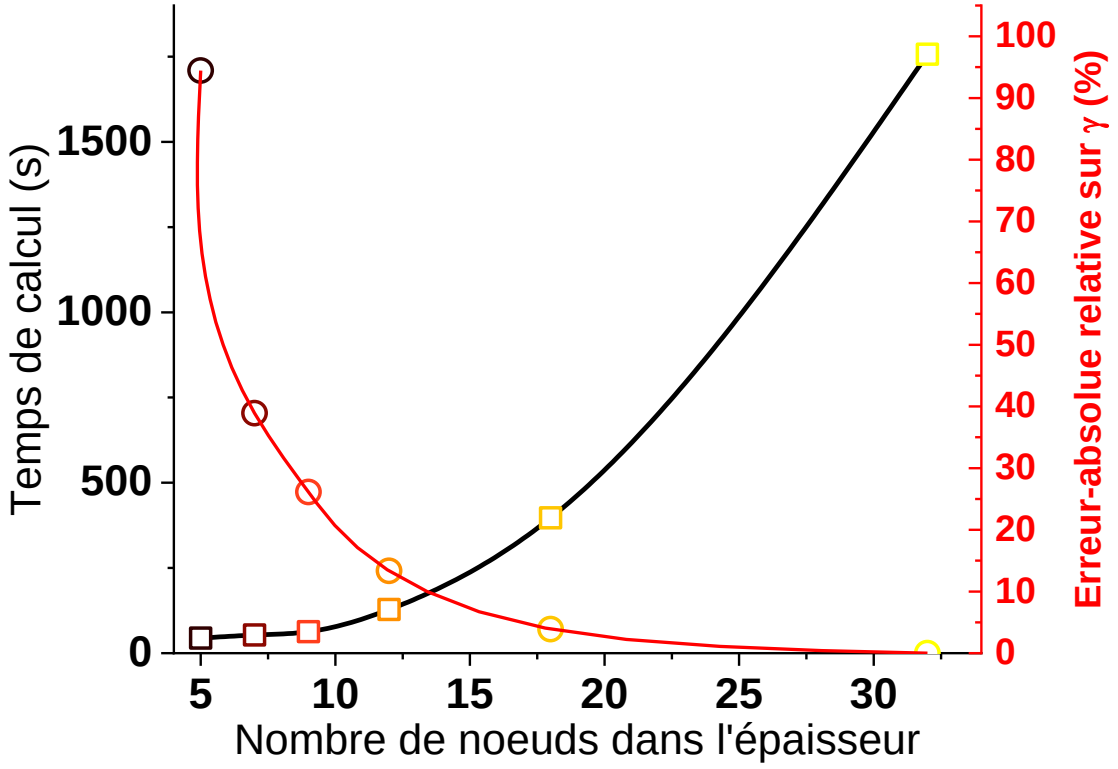


Figure A1: *Évolution du temps de calcul (noir) et de l'erreur-absolue relative sur le calcul du coefficient correcteur (rouge) en fonction de la finesse du maillage (nombre de nœuds dans l'épaisseur) pour le cas d'étude le plus critique - « Point latéral » - profondeur=0,2 mm.*

Influence du coefficient de diffusion sur le coefficient correcteur (γ)

Tableau A1 : *Évolution du coefficient correcteur géométrique en fonction du coefficient de diffusion.*

D ($\times 10^{-9}$ m^2.s^{-1})	0,5	1,0	1,5	2,0
γ	3,83	3,80	3,79	3,78

Exemple de résolution temporelle

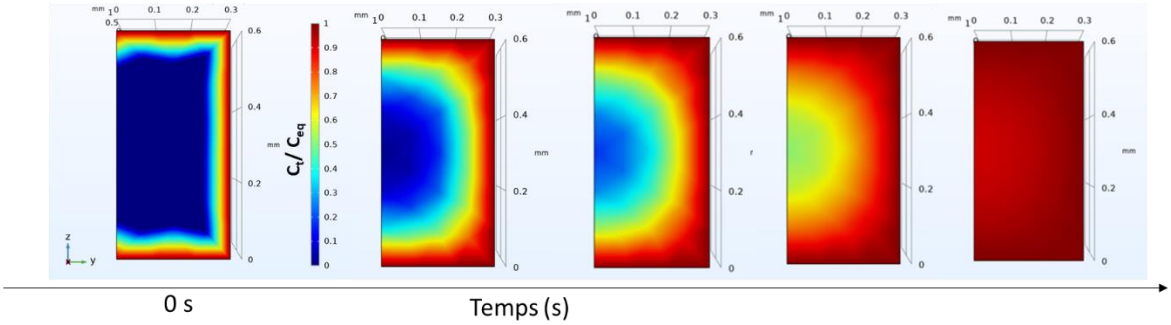


Figure A2: *Exemple de résolution temporelle 3D pour une feuille d'EVA avec une profondeur de 0,3 mm.*

Annexe 2

Propriétés viscoélastiques de l'EVA-28 réticulé

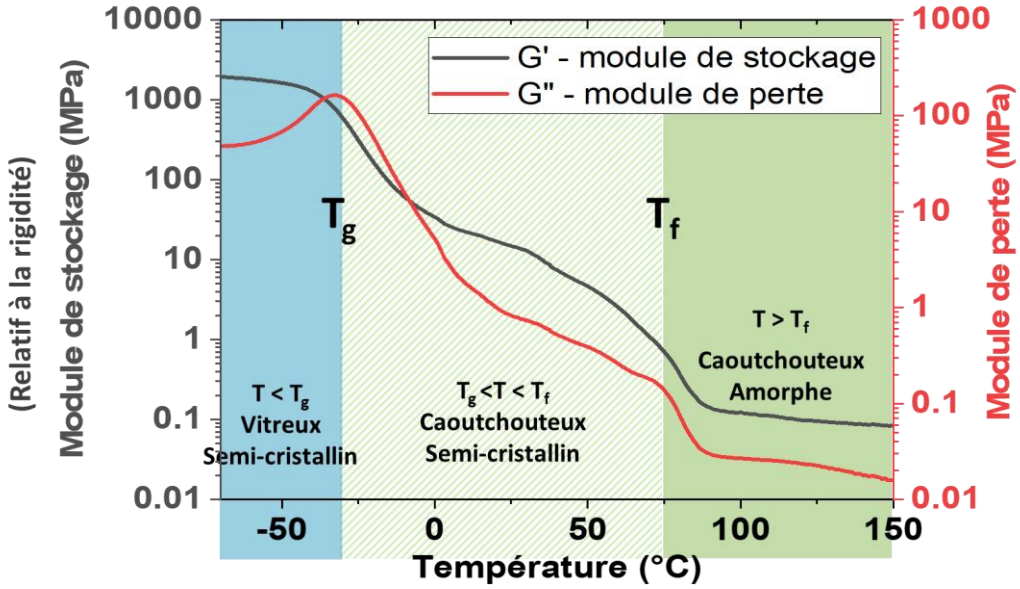


Figure A3: *Évolutions du module de stockage (MPa) (en gris-ordonnée à gauche) et du module de perte (MPa) (en rouge-ordonnée à droite) en fonction de la température (°C). Grandeurs déterminées par analyse mécanique dynamique (DMA)* à 0,1 Hz *d'un EVA-28 réticulé* (16680P/STRE®).

Annexe 3

Paramètres intermédiaires de la théorie classique de nucléation

Les figures suivantes (Figure A4 ; Figure A5 ; Figure A6) représentent l'évolution de la tension interfaciale (γ_{bp} en mN.m^{-1}) et du rayon critique (r_c en nm) en fonction des paramètres opératoires. Ces paramètres intermédiaires sont nécessaires au calcul final de la densité de nucléus formés. Ils ont été calculés à partir des relations détaillées au sein du Chapitre 4 (cf. §IV.2.1).

Pression

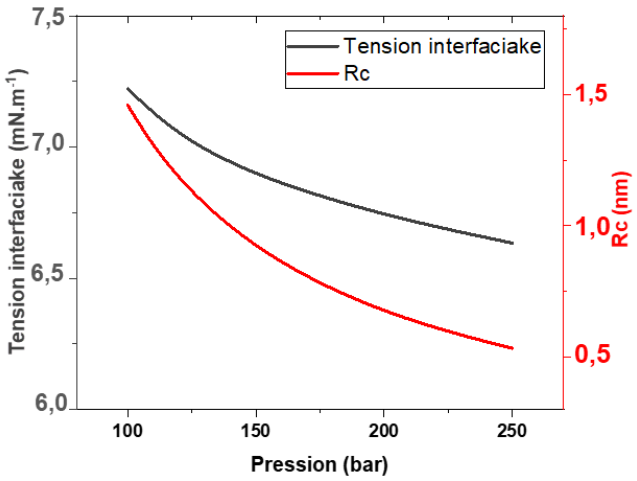


Figure A4: *Évolution de la tension interfaciale (gris-ordonnée à gauche) et du rayon critique (rouge-ordonnée à droite) en fonction de la pression (T=75 °C ; V_{dep}=1,7 bar.s^{-1}).*

Température

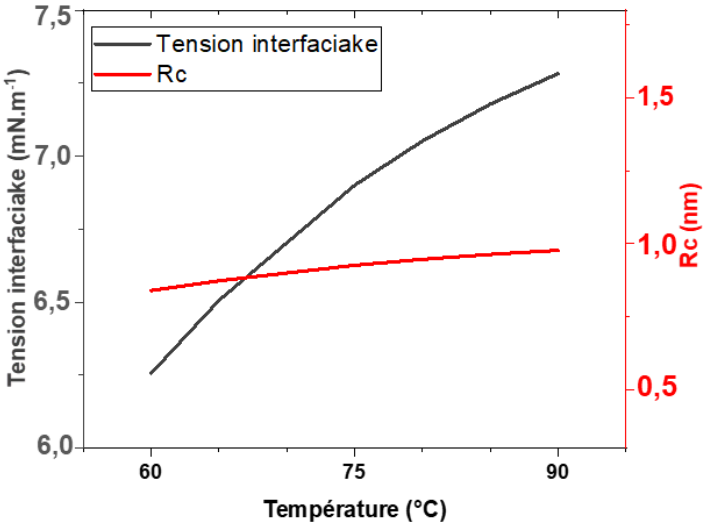


Figure A5: *Évolution de la tension interfaciale (gris-ordonnée à gauche) et du rayon critique (rouge-ordonnée à droite) en fonction de la température (P=150 bar; V_{dep}=1,7 bar.s^{-1}).*

Vitesse de dépressurisation

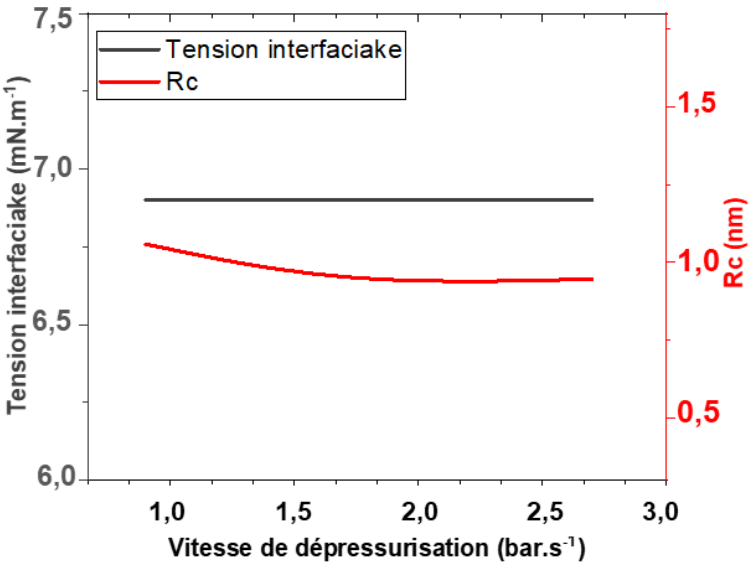


Figure A6: *Évolution de la tension interfaciale (gris-ordonnée à gauche) et du rayon critique (rouge-ordonnée à droite) en fonction de la vitesse de dépressurisation (P=150 bar; T=75 °C).*

Annexe 4

Caractérisation RAMAN des interfaces séparées

Les surfaces séparées ont été caractérisées pour être comparées à la base de données de référence précédemment constituée. Les figures suivantes montrent les "signatures" spectrales des différents types de séparation :

- Séparation interfaciale entre l'EVA et le backsheet appelée séparation EVA/"primer layer" ("PL") (**Figure A7**),
- Séparation interne au backsheet à l'interface "primer layer"/PET (**Figure A8**),
- Séparation interne au backsheet à l'interface PET/PVDF (**Figure A9**).

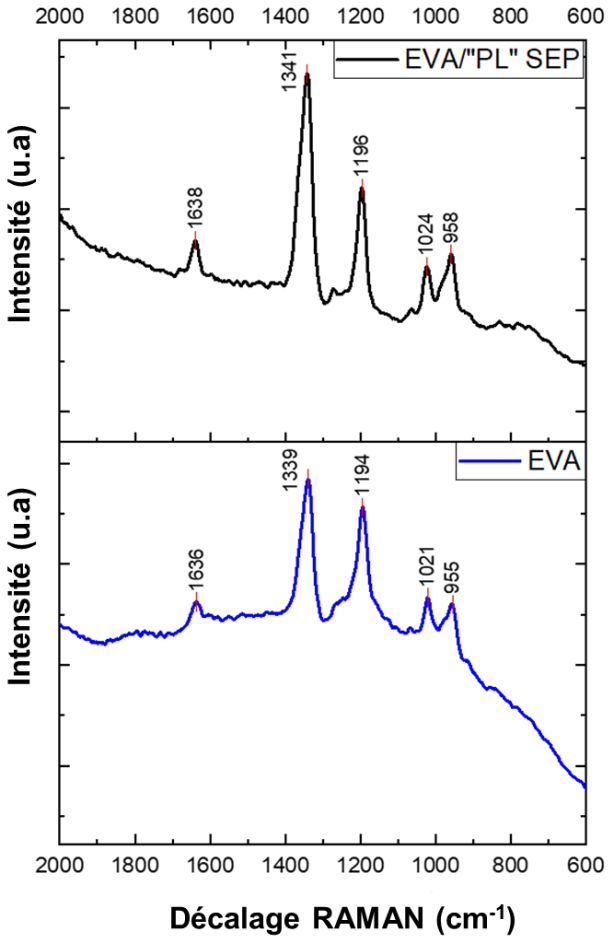


Figure A7: *Comparaison des spectres RAMAN entre le spectre référence de l'EVA (bleu) et un spectre de séparation interfaciale entre l'EVA et le backsheet dénommée EVA/ « PL » sep.*

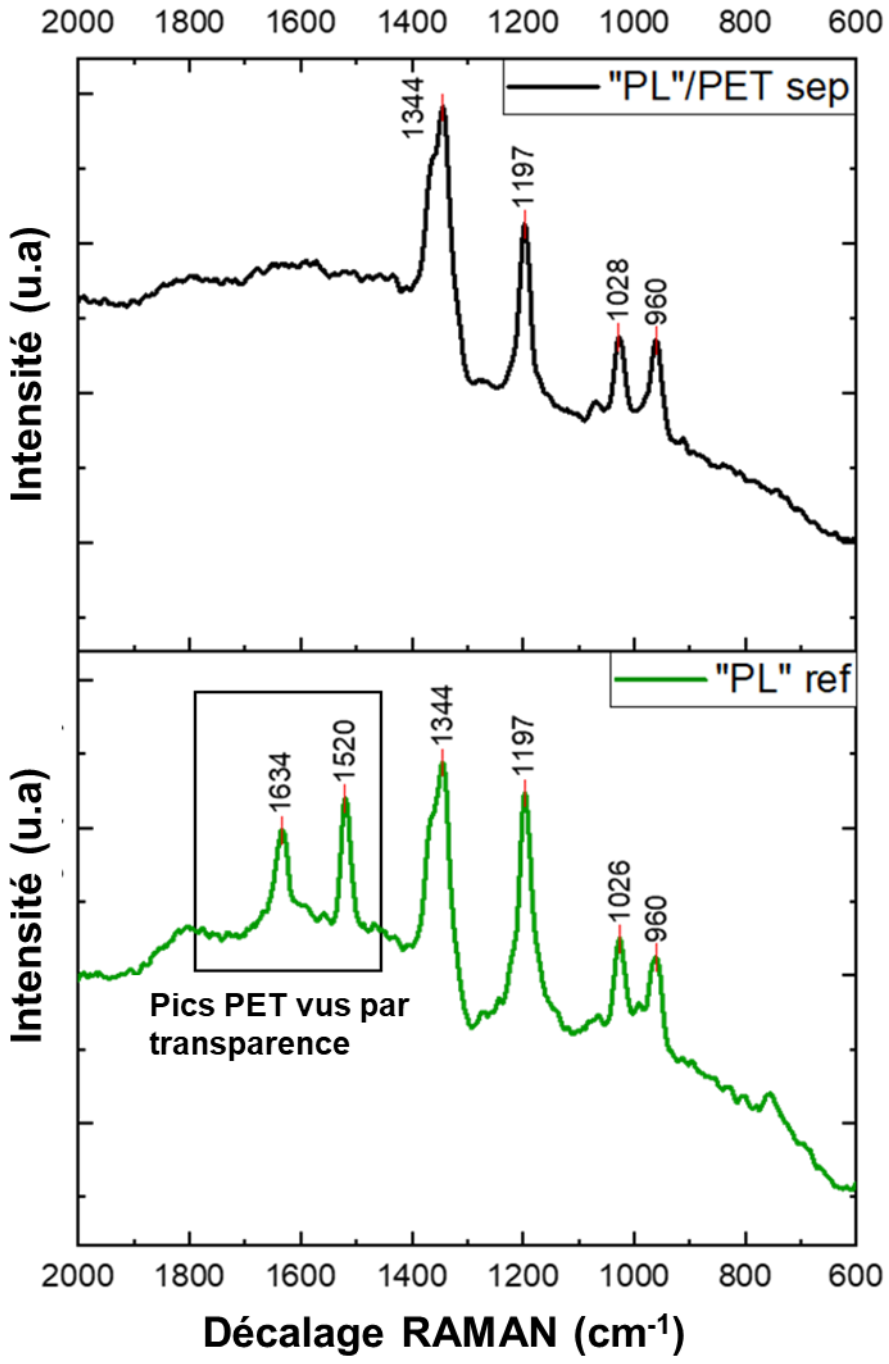


Figure A8: *Comparaison des spectres RAMAN entre le spectre de référence de la « primer layer » (vert) et un spectre de séparation interfaciale entre la « primer layer » et le PET dénommée « PL »/PET sep – Pour le spectre de référence de la « primer layer », deux pics (à 1 634 et 1 520 cm^{-1}) proviennent de l'observation par transparence du PET qui est juste derrière (15 µm) la « primer layer ».*

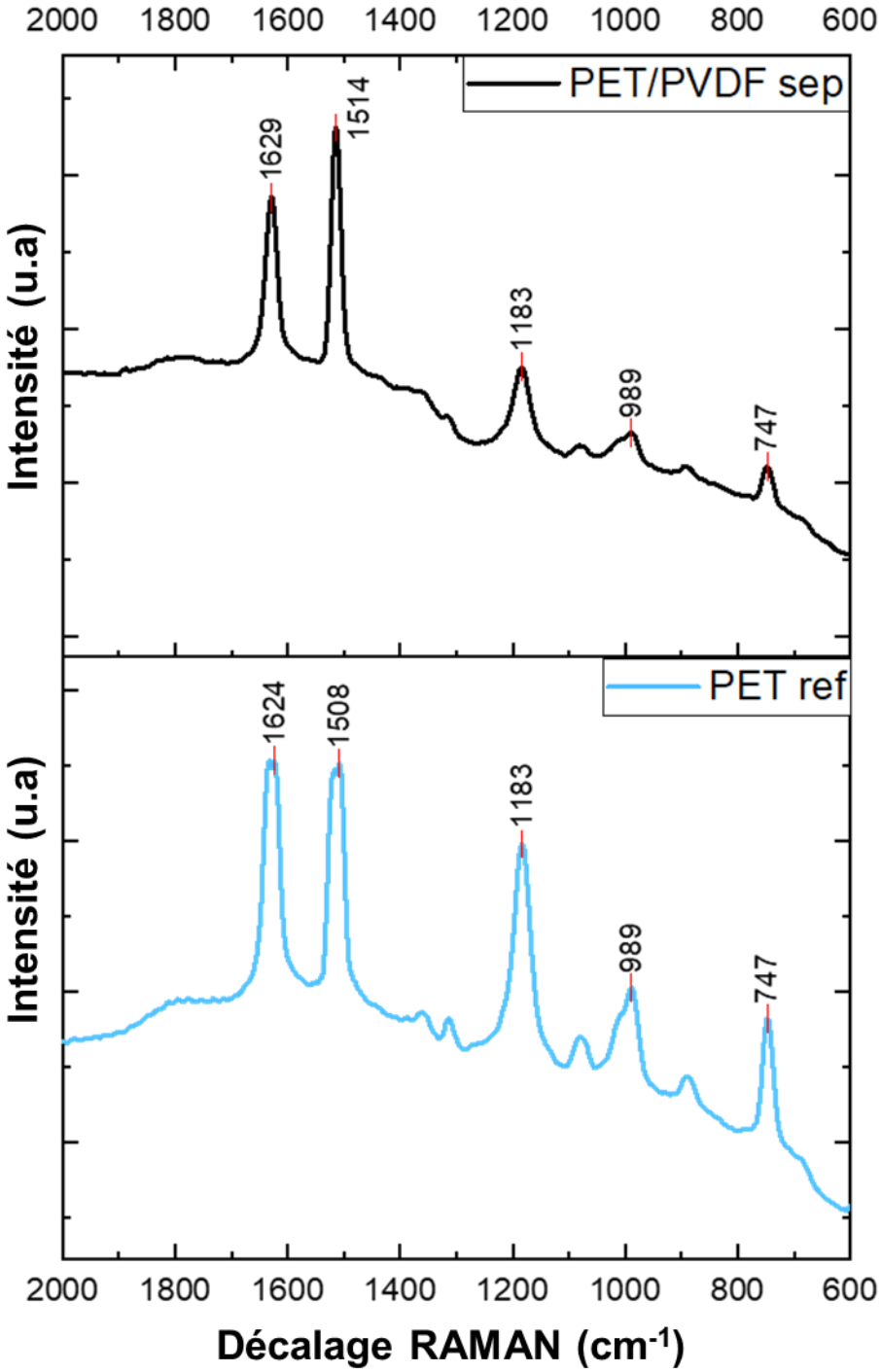


Figure A9: *Comparaison des spectres RAMAN entre le spectre référence du PET (bleu) et un spectre d'une séparation interfaciale entre la « primer layer » et le PET dénommée « PL »/PET sep.*

Pour distinguer le spectre de la « primer layer » de celui de l'EVA, la zone 600- 2000 cm^{-1} n'est pas suffisante. En effet, la différenciation s'est faite grâce à la zone de 2 000 cm^{-1} à 2 700 cm^{-1} (rectangles noirs sur la **Figure A10**) où pour les échantillons d'EVA une augmentation progressive de l'intensité est observée tandis que pour les échantillons de la "couche primaire" aucune augmentation d'intensité n'est observée mais deux pics sont enregistrés.

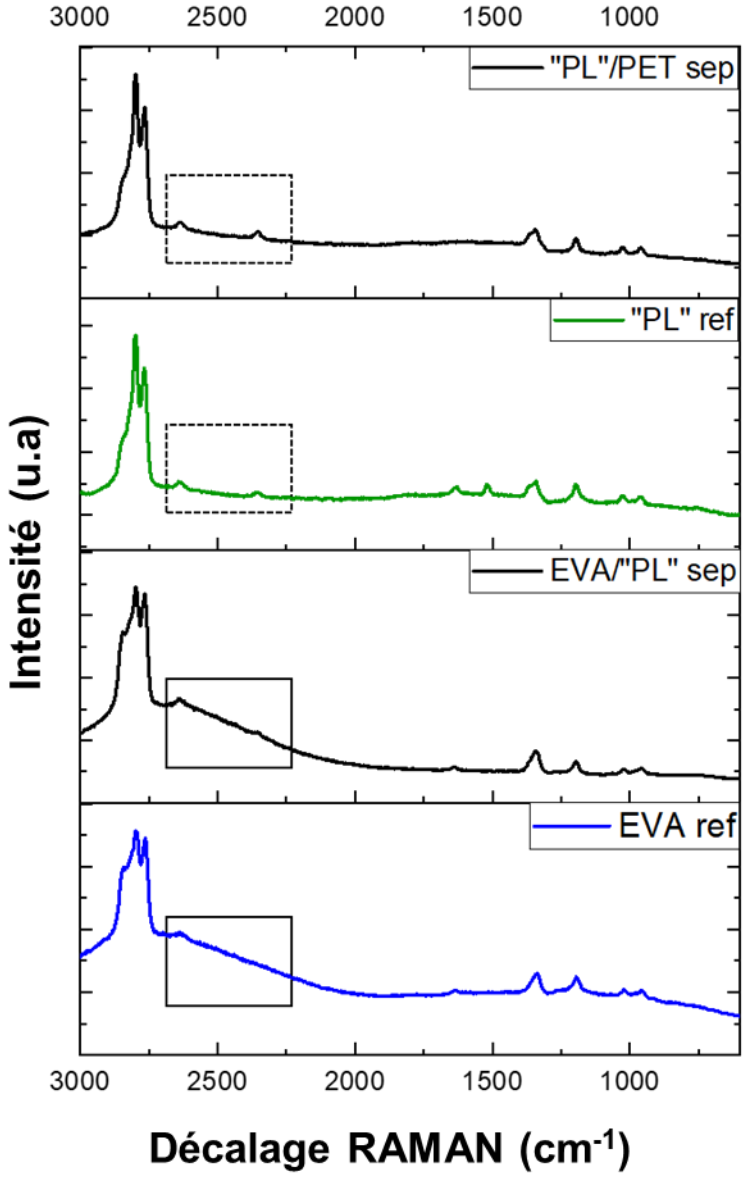


Figure A10: *Comparaison des spectres RAMAN entre les spectre de référence de l'EVA (bleu) et de la « primer layer » (vert) et ceux mesurés pour une séparation interfaciale « PL »/PET (haut) et EVA/ « PL » (bas).*

Liste des figures

Introduction générale	**12**
Figure 1 : Structure multicouche d'un panneau photovoltaïque à base de silicium cristallin [5].	14
Figure 2 : Composition d'un panneau PV c-Si (en pourcentage massique) - Valeurs moyennées [6,7].	14
Figure 3 : Diagramme bilan des différentes étapes constituant le procédé de délamination en milieu CO_2-SC	16
Chapitre 1 : Le CO_2 supercritique pour la délamination de modules photovoltaïques : état de l'art	**19**
Figure I-1 : Schéma d'une cellule photovoltaïque c-Si de type AlBSF (données dimensionnelles extraites de [2,3]).	23
Figure I-2 : Formule semi-développée du copolymère EVA composé de x moles d'éthylène et de y moles d'acétate de vinyle.	23
Figure I-3 : Diagramme d'état des différents types de polymère.	24
Figure I-4: Les différentes étapes du recyclage des panneaux PV.	26
Figure I-5: Diagramme des opérations unitaires menées pour la délamination d'un module PV selon trois voies comparatives [28].	29
Figure I-6 : Comparaison de l'efficacité de combinaisons de différentes techniques de séparation des constituants [28] – le délaminat définit la matière séparée post-traitement.	29
Figure I-7: Diagramme de phase du CO_2.	32
Figure I-8 : Variation de la masse volumique ($kg.m^{-3}$) du CO_2 en fonction de la pression (bar) et de la température (°C) (Données NIST 2020).	33
Figure I-9 : Variation de la viscosité (µPa.s) en fonction de la pression et de la température (°C) (Données NIST 2020).	33
Figure I-10 : (a) Différentes étapes du procédé de moussage d'une structure multicouche à base de polymères induisant (b) des délaminations non désirées. (c) Comparaison du degré de délamination en fonction de la température à 200 bar [56].	36
Figure I-11: Diagramme bilan des différentes étapes constituant le procédé de délamination en milieu CO_2-SC.	37
Figure I-12 - Représentation schématique du modèle thermodynamique Flory-Huggins – les cercles noirs représentent les segments de chaine de polymère et les cercles blancs les molécules de solvant [59].	39
Figure I-13 :(a) Représentation d'un espace bidimensionnel occupé par une molécule pure occupant 6 sites (b) Représentation d'une matrice polymère bidimensionnelle imprégnée par un fluide (ici le CO_2) [69].	40
Figure I-14 : La succession d'étapes du moussage de polymères en milieu CO_2-SC [98].	46
Figure I-15 : Processus de croissance d'une bulle isolée [103].	48
Figure I-16 : Montage expérimental dédié à l'observation optique *in situ* du moussage [108].	49
Figure I-17 : Interactions entre le PMMA et des surfaces métalliques en silicium (Si) ; aluminium (Al) ou nickel (Ni) [128].	56
Figure I-18 : Représentation schématique des types de rupture entre un adhésif et un substrat (a) Rupture interfaciale (b) Rupture cohésive dans l'adhésif – la rupture cohésive peut également se produire dans le substrat.	57

Figure I-19: Schéma descriptif du mécanisme de délamination du PMMA en adhérence avec un substrat en verre en présence d'humidité [132].	58
Figure I-20 : Schéma de synthèse de l'adhésion aux différentes interfaces du module photovoltaïque – [133] – [134] – [136] – [137] – [127] – [135].	59
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	**73**
Figure II-1 : Les différentes étapes du procédé de lamination.	79
Figure II-2 : Principe du procédé de délamination en milieu CO_2-SC en mode « batch ».	80
Figure II-3 : Cycle de traitement de délamination CO_2-SC (unités arbitraires).	81
Figure II-4 : Schéma de l'installation expérimentale utilisée avec le système de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à haute pression pour les mesures de température de fusion. A est le creuset de référence et B le creuset de mesure [1].	82
Figure II-5 : Différentes étapes du traitement des images sur Image J® sur une image MEB (a) l'image brute, (b) l'image binarisée,(c) le dessin des formes détectées et (d) les dimensions de Feret ; diamètre de Feret en rouge et minimum de Feret en bleu, mesurées sur une forme détectée.	84
Figure II-6 : Spectres Raman des différentes couches de polymères constituant les modules PV : EVA comme encapsulant, et backsheet, de bas en haut : PVDF (couche externe), PET (noyau), "primer layer" (« PL ») en contact avec l'EVA.	85
Figure II-7 : Schémas (a) de l'autoclave de visualisation haute-pression et (b) du porte-échantillon.	85
Figure II-8 : Schéma du dispositif expérimental haute-pression de visualisation.	86
Figure II-9 : Montage optique utilisé pour les mesures de gonflement.	88
Figure II-10 : (a) Exemple de courbe de suivi de gonflement au cours du temps pour un isotherme à 60 °C avec (b) un exemple de palier décrivant les phases de pressurisation, homogénéisation du milieu et diffusion.	89
Figure II-11 : (a) Vue latérale d'un échantillon d'encapsulant pendant une expérience de gonflement et (b) un exemple du profil de données mesuré à P3 (tranche rouge dans la partie (a)) au cours d'une expérience de gonflement.	90
Figure II-12 : (a) Géométrie définie pour étudier la contribution des bords sur la détermination du coefficient de diffusion par mesure du gonflement. (b) Géométrie de référence « feuille plane infinie ».	92
Figure II-13 : Maillage associé à la feuille d'EVA, exemple pour un point latéral à 0,2 mm, pour (a) une vue d'ensemble et (b) le plan yz.	93
Figure II-14 : Évolution de la concentration relative en fonction du temps pour différentes distances par rapport au bord pour un même coefficient de diffusion.	94
Figure II-15 : Évolution du coefficient correcteur géométrique (γ) correspondant au rapport Dbord sur Dinfini en fonction de la distance du point d'observation depuis le bord.	94
Figure II-16 : Photographies montrant la progression du front de diffusion du CO_2 au cours du temps (20, 50, 90 et 120 min) pour un traitement à 150 bar et 75 °C dans des échantillons de (a) verre/EVA/verre et (b) backsheet/EVA/backsheet.	96
Figure II-17 : Montage optique utilisé pour l'observation des bulles.	97
Figure II-18 : Rampes de dépressurisation utilisées pour le moussage de l'EVA à 75 °C à partir d'une pression opératoire de 150 bar avec des vitesses de dépressurisation de 0,9; 1,7 et 2,7 $bar \cdot s^{-1}$.	98

Figure II-19 : Exemple d'une séquence d'images (9,8 µm/pixel) des déformations de l'EVA dans un échantillon de module PV pendant le moussage par CO_2-SC à 75 °C, 200 bar et une vitesse de dépressurisation de 1,7 bar·s^{-1} après (a) 0 s, (b) 30 s, (c) 50 s et (d) 70 s.	99
Figure II-20 : Étapes du traitement d'image pendant les expériences de moussage d'un laminat avec un empilement backsheet/EVA/backsheet : (a) image brute, (b) image après binarisation et (c) extraction des contours des bulles.	100
Figure II-21 : Image (a) brute, (b) binarisée et (c) entièrement traitée des couches d'EVA dans un module PV pendant le moussage par CO_2-SC. Dans la partie (c), la couche d'EVA entre le verre et la surface de la cellule est colorée en bleu et celle entre la cellule et le backsheet est colorée en orange.	101
Figure II-22 : Différentes étapes de l'algorithme de traitement d'image utilisé pour déterminer la courbure parabolique des deux bords des couches d'EVA dans les échantillons de modules PV pendant les expériences de moussage: (a) l'image brute, (b) après binarisation et (c) après sélection de la couche d'EVA à l'interface EVA/backsheet.	103
Figure II-23 : (a) Photographie d'ensemble du pilote composé (b) de l'autoclave. (c) Diagramme de flux du pilote.	104
Figure II-24 : (a) Photographie du banc de traction universel réglé pour effectuer un essai de pelage à 180° avec un échantillon de module PV. (b) Diagramme en coupe transversale de la structure des couches des échantillons de verre, de la face avant des cellules et de la face arrière des cellules. (c) Diagramme en coupe transversale de la structure des couches des échantillons de backsheet. (d) Vue de dessus d'une série d'éprouvettes de test de pelage à 180° (dimensions en cm).	106
Figure II-25 : Exemple d'essais de pelage à 180° : force de pelage en fonction du déplacement du mors pour l'interface backsheet/EVA avant et après traitement par CO_2-SC.	107
Chapitre 3 : L'absorption du CO_2 dans l'EVA au sein d'un module photovoltaïque.	**109**
Figure III-1: Diagrammes DSC mesurés pour la zone de fusion de l'EVA représentant l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour différentes pressions opératoires (1, 30, 60, 100 et 150 bar).	113
Figure III-2: Diagramme de phase de l'EVA-28 sous pression de CO_2 issu des mesures de DSC	114
Figure III-3: Graphique d'interpolation des paramètres P* et T* de l'EVA-28 pour l'équation d'état de Sanchez-Lacombe à partir de la densité du polymère (ρ*).	116
Figure III-4: Profil expérimental de gonflement à l'équilibre en fonction de la pression à 60 °C (en dessous de la température de fusion) et 90 °C (au-dessus de la température de fusion) avec les corrélations de la SL-EoS.	119
Figure III-5: Profil expérimental de gonflement à l'équilibre en fonction de la pression à 75 °C (sur la plage de fusion) comparé aux profils théoriques issus des calculs avec la SL-EoS pour différents degrés de cristallinité (X_c=0 ; 0,10 et 0,17)	121
Figure III-6: Évolution de la fraction volumique de CO_2 absorbée à l'équilibre dans l'EVA en fonction de la pression calculée à partir de la SL-EoS pour différentes températures (60 °C, 75 °C et 90 °C).	122
Figure III-7: Ratio de gonflement — $(V_t-V_0)/(V_{eq}-V_0)$ — de l'EVA à 75 °C en fonction du temps pour différentes pressions opératoires (80, 100, 130, 150 et 200 bar).	123
Figure III-8: Ratio de gonflement — $(V_t-V_0)/(V_{eq}-V_0)$ — de l'EVA à 150 bar en fonction du temps pour différentes températures opératoires (60, 75 et 90 °C).	124

Figure III-9: Ratio de gonflement — $(V_t-V_0)/(V_{eq}-V_0)$ — de l'EVA à 75 °C et 150 bar en fonction du temps.	125
Figure III-10: Évolution du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA en fonction de la pression pour différentes températures (60, 75 et 90 °C).	125
Figure III-11: Tracés de la loi d'Arrhenius (ln(D)=f(1/T)) pour la diffusion du CO_2 dans l'EVA pour différentes conditions de pression (80-200 bar) à partir de trois températures d'étude (60, 75 et 90 °C).	127
Figure III-12: Longueurs de diffusion apparente au carré mesurées en fonction du temps (+) à 75 °C et 150 bar et régressions linéaires des données expérimentales pour différentes interfaces du module PV, avec une couche d'EVA prise en sandwich entre deux couches de verre, de la face avant de la cellule ou de backsheet.	129
Figure III-13: Micrographie MEB de la face arrière de la cellule PV (grossissement ×10 000).	130
Figure III-14: Description schématique de la diffusion du CO_2 dans l'EVA au sein d'un module PV.	131
Figure III-15: Évolution du gonflement des feuilles d'EVA, positionnées entre le verre et la cellule et entre la cellule et le backsheet, en fonction du temps pour différentes températures (60, 75 et 90 °C) pour une pression opératoire de 150 bar.	132
Figure III-16: (a) Gonflement à l'équilibre (t=2 h) des différentes couches d'EVA d'un module PV à 150 bar pour différentes températures (60, 75 et 90 °C) et pour (b) un positionnement verre en bas et (c) un positionnement verre en haut dans l'autoclave de visualisation.	133
Figure III-17: Description schématique de l'impact des contraintes mécaniques exercées par le verre sur le volume libre de l'EVA avec (a) une représentation matricielle bidimensionnelle d'un mélange CO_2/polymère, (b) polymère contraint par les interfaces et réorganisation des macromolécules et (c) organisation finale du polymère.	134
Chapitre 4 : Le moussage de l'EVA par CO_2 supercritique dans un module photovoltaïque	**139**
Figure IV-1 : Influence de la température sur la stabilité de la mousse d'EVA après dépressurisation (P=150 bar et Vdep=1,7 bar.s^{-1}).	142
Figure IV-2 : Images des bulles formées, lors de la phase de nucléation, dans l'EVA au cours du temps (de gauche à droite) pour deux vitesses de dépressurisation :1,7 et 2,7 bar.s^{-1} ; à P=150 bar et T=75 °C.	144
Figure IV-3 : Évolution de la densité de bulles mesurée en fonction du temps, exemple pour l'expérimentation à 150 bar, 75 °C et 2,7 bar.s^{-1}.	145
Figure IV-4 : Évolution du temps de nucléation (Δt_{nuc}) en fonction de la température (à 150 bar et 1,7 bar.s-1)	146
Figure IV-5 : Évolution du temps de nucléation final (t_f.nuc) en fonction de (a) la pression (à 75 °C et 1,7 bar.s^{-1}), (b) la température (à 150 bar et 1,7 bar.s^{-1}) et (c) la vitesse de dépressurisation (à 75 °C et 150 bar).	147
Figure IV-6 : Évolution du rayon équivalent moyen des bulles formées à la fin de la nucléation en fonction de la racine cubique de la densité de bulles à partir des données mesurées pour les différentes expériences de moussage. Les données expérimentales sont corrélées à une fonction exponentielle décroissante (Eq. IV-9) – la surface grise représente l'écart-interquartile des mesures.	150

Figure IV-7 : Mesures des bulles formées dans l'EVA en fonction de la pression opératoire (T=75 °C et Vdep=1,7 bar.s^{-1}). (a) Densité de bulles maximale (expérimentale) (noir-ordonnée à gauche) et rayon équivalent (rouge-ordonnée à droite) où les barres d'erreur représentées désignent l'écart interquartile. Les images acquises correspondent aux mesures représentées pour une pression de (b) 100 bar, (c) 150 bar et (d) 200 bar. 152

Figure IV-8 : Évolution de la densité de bulles (gris – échelle à gauche), calculée par la CNT (lignes) et mesurée expérimentalement (points), et de la barrière énergétique de nucléation homogène (rouge – échelle à droite) en fonction de la pression, à 75 °C et 1,7 bar.s^{-1}. 153

Figure IV-9 : Évolution du rayon des bulles formées en fonction de la pression, à une température de 75 °C et une vitesse de dépressurisation de 1,7 bar.$s^{-1.}$ 154

Figure IV-10 : Description en terme de barrière énergétique de nucléation de l'effet de la pression, à (a) 200 et (b) 100 bar, sur la nucléation homogène (homo) et hétérogène (het). 155

Figure IV-11 : Mesures des bulles formées en fonction de la température (P=150 bar et Vdep=1,7 bar.s^{-1}) évoluant de 60 à 90 °C . (a) Évolution du rayon équivalent (o=médiane ; Δ=moyenne) au cours du temps de dépressurisation où l'enveloppe d'erreur représente l'écart interquartile des mesures. Le premier point représenté pour chaque série correspond au temps de nucléation final. (b) Évolution de la densité de bulles maximale en fonction de la température. 156

Figure IV-12 : Évolution de la densité de bulles (gris – échelle à gauche), calculée par la CNT (lignes) et mesurée expérimentalement (points), et de la barrière énergétique de nucléation homogène (rouge – échelle à droite) en fonction de la température, à 150 bar et 1,7 bar.s^{-1}. 157

Figure IV-13 : Images des bulles formées dans l'EVA au cours du temps (de haut en bas) pour différentes vitesses de dépressurisation (de gauche à droite) pour une température de 75 °C et une pression de 150 bar. 158

Figure IV-14 : Mesures des bulles en fonction de la vitesse de dépressurisation (P=150 bar et T=75 °C) évoluant de 0,9 à 2,7 bar.s^{-1}. (a) Évolution du rayon équivalent (o=médiane ; Δ=moyenne) au cours du temps de dépressurisation où l'enveloppe d'erreur représente l'écart interquartile des mesures. Le premier point représenté pour chaque série correspond au temps de nucléation final. (b) Évolution de la densité de bulles maximale en fonction de la vitesse de dépressurisation. 159

Figure IV-15 : Évolution de la densité de bulles (gris – échelle à gauche), calculée par la CNT et mesurée expérimentalement, et de la barrière énergétique de nucléation homogène (rouge – échelle à droite) en fonction de la vitesse de dépressurisation, à 75 °C et 150 bar. 160

Figure IV-16 : Évolution du rayon des premières bulles formées, calculée par la CNT et mesurée expérimentalement, en fonction de (a) la pression, (b) la température et (b) la vitesse de dépressurisation. 161

Figure IV-17 : Influence des interfaces avec l'EVA au sein d'un module PV (verre (a-b), face avant de la cellule (c-d), face arrière de la cellule (e-f) et backsheet (g)) sur le moussage (60 °C, 150 bar et 1,7 bar.s^{-1}) des zones interfaciales d'EVA décrites à partir de micrographies MEB (présentées à gauche) et les distributions de bulles associées (présentées à droite). 162

Figure IV-18 : Expansion des feuilles d'EVA au cours de la dépressurisation ; (a) 0 s, (b) 30 s, (c) 50 s et (d) 70 s (P=200 bar, T=75 °C, Vdep=1,7 bar.s^{-1}). 164

Figure IV-19 : Évolution au cours du temps de (a) l'expansion surfacique, (b) l'expansion longitudinale et (c) la courbure pour la feuille d'EVA-V en sandwich entre le verre et la cellule (bleu) et la feuille d'EVA-BS entre le backsheet et la cellule (orange). Mesures réalisées pour une expérience de moussage à une pression de 200 bar, une température de 75 °C et une vitesse de dépressurisation de 1,7 bar.s^{-1}. 166

Figure IV-20 : Schéma explicatif de l'hypothèse formulée sur le démarrage de l'expansion avec (a) le bilan des forces mises en jeu, (b) la configuration avant expansion et (c) lors de l'expansion. 168

Figure IV-21 : (a-b) Expansion surfacique finale et vitesse d'expansion surfacique, (c-d) expansion longitudinale maximale et vitesse d'expansion longitudinale (e-f) courbure maximale et vitesse de courbure des couches d'EVA au contact du verre (bleu EVA-V - colonne de gauche - a,c,e) et au contact du backsheet (orange EVA-BS - colonne de droite - b,d,f) en fonction de la vitesse de dépressurisation : 0,9, 1,7 et 2,7 bar.s^{-1} (P=150 bar, T=75 °C). Les lignes sont des guides pour les yeux. 170

Figure IV-22 : (a-b) Expansion surfacique finale et vitesse d'expansion surfacique, (c-d) expansion longitudinale maximale et vitesse d'expansion longitudinale (e-f) courbure maximale et vitesse de courbure des couches d'EVA, au contact du verre (bleu - colonne de gauche - a,c,e) et au contact du backsheet (orange - colonne de droite - b,d,f) en fonction de la température (P=150 bar, Vdep=1,7 bar.s^{-1}). Les lignes sont des guides pour les yeux. 172

Figure IV-23 : Illustration schématique de l'effet des cristallites sur l'expansion des polymères. 173

Figure IV-24 : (a-b) Expansion surfacique finale et vitesse d'expansion surfacique, (c-d) expansion longitudinale maximale et vitesse d'expansion longitudinale (e-f) courbure maximale et vitesse de courbure des couches d'EVA, au contact du verre (bleu - colonne de gauche - a,c,e) et au contact du backsheet (orange - colonne de droite - b,d,f) en fonction de la pression (T=75 °C, Vdep=1,7 bar.s- 1). Les lignes sont des guides pour les yeux. 175

Chapitre 5 : La séparation aux différentes interfaces du module photovoltaïque **181**

Figure V-1 : Schéma de synthèse de l'adhésion aux différentes interfaces du module photovoltaïque – [2] ; [3] ;[4] ; [5] ; [6] ;[7]. 185

Figure V-2 : Perte d'adhérence (bleu, ordonnée à gauche) et expansion surfacique finale de la couche d'EVA (noire, ordonnée à droite) à l'interface verre/EVA en fonction (a) de la température (150 bar ; 1,7 bar.s^{-1}), (b) de la pression (75 °C ; 1,7 bar.s^{-1}), et (c) de la vitesse de dépressurisation (150 bar ; 75 °C) du traitement en milieu CO_2-SC. Les lignes sont tracées en tant que guide pour l'œil. 186

Figure V-3 : Perte d'adhérence (bleu, ordonnée gauche) et expansion surfacique finale de la couche d'EVA (noire, ordonnée à droite) à l'interface face avant de la cellule/EVA en fonction (a) de la température (150 bar ; 1,7 bar.s^{-1}), (b) de la pression (75 °C ; 1,7 bar.s^{-1}), et (c) de la vitesse de dépressurisation (150 bar ; 75 °C) du traitement en milieu CO_2-SC. Les lignes sont tracées en tant que guide pour l'œil. 187

Figure V-4: Photographie MEB de la texturation de la face avant de la cellule issue de la thèse de Popovich [8]. 188

Figure V-5: Photographie MEB (× 500) d'une feuille d'EVA moussée par CO_2-SC (60 °C, 150 bar, 1,7 bar.s^{-1}) qui était en interface avec la face avant de la cellule avec (a) la morphologie de surface de l'EVA et (b) grossissement sur un pore à l'interface. 189

Figure V-6 :. Représentation schématique des effets de la formation et la croissance des bulles de CO_2 à l'interface EVA/face avant de la cellule où (1) désigne le processus de croissance et (2) l'extraction de la matière d'EVA de l'interstice.	189
Figure V-7 : Photographies de bandes de pelage décollées de l'interface EVA avec la face arrière de la cellule (a) avant traitement et (b) après traitement.	191
Figure V-8 : Photographies MEB (× 5 000) de la surface de la face arrière de la cellule (a) avant-traitement et (b) post-traitement de délamination CO_2-SC.	191
Figure V-9 : Perte d'adhérence (orange, ordonnée gauche) et expansion surfacique finale de la couche d'EVA (noire, ordonnée à droite) à l'interface backsheet/EVA en fonction (a) de la température (150 bar ; 1,7 bar.s^{-1}), (b) de la pression (75 °C ; 1,7 bar.s^{-1}), et (c) de la vitesse de dépressurisation (150 bar ; 75 °C) du traitement en milieu CO_2-SC. Les lignes sont tracées en tant que guide pour l'œil.	192
Figure V-10 : (a) Effet du transfert d'interface sur la courbe de pelage. (b) Photographie d'un échantillon avec un backsheet présentant une délamination interne et (c) séparation à l'interface PET/PVDF.	193
Figure V-11 : Évolution de la courbure maximale de la feuille d'EVA en interface avec le backsheet (orange, ordonnée à gauche) et du taux de séparation interne du backsheet (%) (noir, ordonnée à droite) en fonction de (a) la température, (b) la pression et (c) la vitesse de dépressurisation. "PL"/PET signifie que la délamination interne s'est produite à l'interface « primer layer » (notée « PL »)/PET. PET/PVDF signifie que la délamination interne s'est produite à l'interface PET/PVDF.	195
Figure V-12 : Photographie d'une bande de pelage traitée à 60 °C, 150 bar et 1,7 bar.s^{-1} avec la zone rectangulaire rouge mettant en avant la surface de la « primer layer » cloquée et séparée du reste du backsheet.	196
Figure V-13 : Synthèse de la séparation induite aux différentes interfaces du module PV. Les épaisseurs des matériaux ne sont pas représentatives des épaisseurs réelles.	198
Figure V-14 : Échantillon de module PV de 144 cm² (a) avant traitement et (b) après traitement CO_2-SC et pelage manuel puis reconstitution de l'empilement (à droite) (crédit photographie : ©Y. Caudic/CEA).	199
Figure V-15 : Évolution du niveau de séparation, évalué par pelage manuel, pour chaque interface du module PV généré par un traitement de délamination CO2-SC à 75 °C et 2,7 bar.s^{-1} pour différentes conditions de pression (100, 130 et 150 bar).	200
Figure V-16 : Succession de cycles de traitement de délamination CO2-SC – méthode dite « pulsée ».	201
Figure V-17 : Photographie de l'échantillon à la sortie du réacteur suite au premier cycle.	202
Figure V-18 : Photographies des différents constituants séparés du module PV après deux cycles de traitement CO_2-SC et pelage manuel avec (a) le verre, (b) la feuille d'EVA positionnée en face avant du module, (c) face avant de la cellule avec la feuille d'EVA en adhérence sur la face arrière de la cellule, et (d) le backsheet.	203
Figure V-19 : Comparaison de la force résiduelle (N.mm^{-1}) après traitement au CO2 pour des échantillons non vieillis et vieillis 1000 heures, traité à une température de 75 °C ; une pression de 150 bar et une vitesse de dépressurisation de 1,7 bar.s^{-1}.	204
Conclusion générale et perspectives	**209**
Annexes	**215**

Figure A1: Évolution du temps de calcul (noir) et de l'erreur-absolue relative sur le calcul du coefficient correcteur (rouge) en fonction de la finesse du maillage (nombre de nœuds dans l'épaisseur) pour le cas d'étude le plus critique - « Point latéral » - profondeur=0,2 mm.	217
Figure A2: Exemple de résolution temporelle 3D pour une feuille d'EVA avec une profondeur de 0,3 mm.	218
Figure A3 : Évolutions du module de stockage (MPa) (en gris-ordonnée à gauche) et du module de perte (MPa) (en rouge-ordonnée à droite) en fonction de la température (°C). Grandeurs déterminées par analyse mécanique dynamique (DMA) à 0,1 Hz d'un EVA-28 réticulé (16680P/STRE®).	218
Figure A3: Évolution de la tension interfaciale (gris-ordonnée à gauche) et du rayon critique (rouge-ordonnée à droite) en fonction de la pression (T=75 °C ; Vdep=1,7 bar.s^{-1}).	219
Figure A4: Évolution de la tension interfaciale (gris-ordonnée à gauche) et du rayon critique (rouge-ordonnée à droite) en fonction de la température (P=150 bar; Vdep=1,7 bar.s^{-1}).	220
Figure A5: Évolution de la tension interfaciale (gris-ordonnée à gauche) et du rayon critique (rouge-ordonnée à droite) en fonction de la vitesse de dépressurisation (P=150 bar; =75 °C).	220
Figure A6: Comparaison des spectres RAMAN entre le spectre référence de l'EVA (bleu) et un spectre de séparation interfaciale entre l'EVA et le backsheet dénommée EVA/ « PL » sep.	221
Figure A7: Comparaison des spectres RAMAN entre le spectre de référence de la « primer layer » (vert) et un spectre de séparation interfaciale entre la « primer layer » et le PET dénommée « PL »/PET sep – Pour le spectre de référence de la « primer layer », deux pics (à 1 634 et 1 520 cm-1) proviennent de l'observation par transparence du PET qui est juste derrière (15 µm) la « primer layer ».	222
Figure A8: Comparaison des spectres RAMAN entre le spectre référence du PET (bleu) et un spectre d'une séparation interfaciale entre la « primer layer » et le PET dénommée « PL »/PET sep.	223
Figure A9: Comparaison des spectres RAMAN entre les spectre de référence de l'EVA (bleu) et de la « primer layer » (vert) et ceux mesurés pour une séparation interfaciale « PL »/PET (haut) et EVA/ « PL » (bas).	224

Liste des tableaux

Introduction générale	**12**
Chapitre 1 : Le CO_2 supercritique pour la délamination de modules photovoltaïques : état de l'art	**20**
Tableau I-1 : Ordres de grandeur de quelques propriétés physico-chimiques du CO_2 dans les domaines gazeux, liquide et supercritique [50].	34
Tableau I-2 : Récapitulatif des différents travaux menés sur l'étude de l'influence des conditions opératoires sur le moussage pour le PMMA, et le PS.	53
Tableau I-3 : Ordres de grandeurs des énergies de rupture et description des ruptures aux différentes interfaces d'un module photovoltaïque –[139] et [138] : Anciens modules issus de champs solaires ; [137] – Vieillissement à la chaleur humide de 1000 h (85°C et 85 % d'humidité relative).	60
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	**73**
Tableau II-1 : Matériaux polymères utilisés selon les études menées.	77
Tableau II-2 : Description des différents échantillons utilisés	78
Tableau II-3 : Valeurs et combinaisons de paramètres utilisées pour les expériences de délamination en milieu CO_2-SC.	99
Chapitre 3 : L'absorption du CO_2 dans l'EVA au sein d'un module photovoltaïque.	**109**
Tableau III-1 : Valeurs des paramètres de la SL-EoS pour le CO_2 et l'EVA-28.	116
Tableau III-2 : Paramètres déterminés pour les meilleures corrélations de la SL-EoS avec les mesures expérimentales.	121
Tableau III-3 : Valeurs des paramètres de la loi d'Arrhenius du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'EVA pour les différentes pressions étudiées (80-200 bar).	127
Chapitre 4 : Le moussage de l'EVA par CO_2 supercritique dans un module photovoltaïque	**139**
Tableau IV-1 : Paramètres obtenus grâce à l'ajustement des données expérimentales avec la courbe maitresse suivant une fonction exponentielle décroissante (Eq. IV-9).	151
Chapitre 5 : La séparation aux différentes interfaces du module photovoltaïque	**181**
Tableau V-1 : Synthèse des forces de pelage de référence ($N.mm^{-1}$) pour les échantillons avant vieillissement et après 1000 h de vieillissement en chaleur humide, et perte d'adhérence (%) induite par les 1000 h de vieillissement en chaleur humide.	204
Conclusion générale et perspectives	**207**
Annexes	**215**
Tableau A1 : Évolution du coefficient correcteur géométrique en fonction du coefficient de diffusion.	217

RÉSUMÉ

Le volume de panneaux photovoltaïques en fin de vie à gérer va considérablement augmenter au cours de la prochaine décennie. Dans l'optique d'une économie circulaire respectueuse de l'environnement, il devient plus que nécessaire de développer des procédés de recyclage efficaces. Dans ce contexte, un procédé de délamination utilisant du CO_2 supercritique a été étudié pour le recyclage des modules photovoltaïques en fin de vie. Le procédé étudié au sein de cette thèse se compose d'une phase d'absorption du CO_2 au sein du polymère d'encapsulation, l'éthylène d'acétate de vinyle (EVA), à une pression palier suivie d'une dépressurisation rapide conduisant au moussage de l'EVA. Ce phénomène de moussage engendre une perte d'adhérence aux interfaces du polymère moussé. Ce travail de thèse se propose d'étudier la phénoménologie de chacune des étapes. Dans cet objectif, un couplage entre un autoclave haute-pression et un dispositif optique a été réalisé pour permettre des observations in-situ de la formation de bulles et de l'expansion du polymère. En s'appuyant sur cette compréhension, l'utilisation de paramètres opératoires adaptés a démontré la potentialité du procédé pour la délamination complète de modules photovoltaïques en vue du recyclage spécifique de chacun de ses composants.

ABSTRACT

The volume of end-of-life photovoltaic panels to be managed will increase considerably over the next decade. In the context of an environmentally friendly circular economy, it is becoming more than necessary to develop efficient recycling processes. In this context, a delamination process using supercritical CO_2 was studied for the recycling of end-of-life photovoltaic modules. The process studied in this thesis consists of a CO_2 absorption phase within the encapsulating polymer, ethylene vinyl acetate (EVA), at a pressure level followed by a rapid depressurization leading to the foaming of the EVA. This foaming phenomenon leads to a loss of adhesion at the interfaces of the foamed polymer. This thesis proposes to study the phenomenology of each step. For this purpose, a coupling between a high-pressure cell and an optical device was used to allow in-situ observations of bubble formation and polymer expansion. Based on this understanding, the use of adapted operating parameters demonstrated the potentiality of the process for the complete delamination of photovoltaic modules for the specific recycling of each of its components.