

Recyclage par Reformage de Composites à Matrice Polyester

Recycling by Reforming of Composites Made with a Polyester Matrix

Mohammad Jawad BERRO^{1,2*}, Juliana PREISNER^{1,2}, Eric LE GAL LA SALLE^{1,2}, Jean-Luc BAILLEUL¹

¹Nantes Université, UMR CNRS 6607, LTeN
La Chantrerie, Rue Christian Pauc – 44000 Nantes, France

²Icam School of Engineering, Nantes campus
35 av. du Champ de Manceuvres – 44470 Carquefou, France
*(auteur correspondant : mohammad-jawad.berro@icam.fr)

Résumé

Les matériaux composites sont bien connus pour leur légèreté, leur résistance et leur durabilité. En raison de leur utilisation intensive, les quantités de déchets générés augmentent considérablement. Les méthodes de recyclage existantes présentent des inconvénients tels que la perte de propriétés et de matériaux dans le produit final, ainsi que des problèmes de coût et de sécurité. Cet article propose une méthode originale basée sur le reformage comme approche alternative au recyclage des composites. La méthode proposée est présentée. Une série d'essais thermomécaniques est réalisée pour caractériser les matériaux. Les résultats obtenus sont discutés.

Abstract

Composite materials are well known for their lightness, strength and durability. As a result of their intensive use, the quantities of waste generated are increasing considerably. Available recycling approaches present disadvantages such as loss of properties and materials in the final product, as well as cost and safety issues. This article proposes an original method based on reforming as an alternative approach to composite recycling. The proposed method is presented. A series of thermomechanical tests is carried out to characterize the materials. The results obtained are discussed.

1. Introduction

Les matériaux composites sont utilisés dans de nombreux domaines, de l'aéronautique à l'automobile, en passant par les équipements sportifs et bien d'autres encore. La forte dépendance à leur égard provient de leurs remarquables propriétés de légèreté, de résistance et de rigidité élevée [1]. La valeur du marché des composites devrait passer de 90 milliards de dollars en 2019 à 160 milliards de dollars en 2027 [2]. Cette augmentation de la production s'accompagne de la production d'énormes quantités de déchets. Il est estimé que pour 2025, 62 kilotonnes de déchets de production seront générés en Europe [3]. En ce qui concerne les déchets en fin de vie, une autre étude estime qu'il y aura 43 millions de tonnes de déchets provenant des seules pales d'éoliennes dans le monde d'ici à 2050 [4]. Cela pose un sérieux défi aux technologies de recyclage actuelles, qui sont classées en trois catégories : mécanique, thermique et chimique [5]. Bien qu'elles soient bien établies, ces approches présentent de nombreux inconvénients, tels que la perte des propriétés des matériaux, les risques pour la sécurité et les coûts élevés [1], [6], [7], [8]. Les travaux menés à l'Icam Ouest - Site de Nantes

et au LTeN visent à développer une nouvelle méthode efficace de recyclage des composites. Cette approche vise à traiter les grandes pièces en polyester renforcé de fibres de verre en fin de vie, qu'il s'agisse de coques de bateaux ou de pales d'éoliennes. L'étude fait partie du projet européen RECREATE [9] qui vise à améliorer l'économie circulaire des composites en améliorant les approches actuelles et en développant de nouvelles. Le principe de la méthode proposée (Figure 1) consiste à convertir les pièces courbées en pièces plates, qui peuvent ensuite être utilisées comme panneaux pour les transports publics et les bâtiments. Contrairement aux méthodes de recyclage conventionnelles, les pièces traitées ne sont pas ou peu endommagées. Le changement de géométrie est réalisé à l'aide d'une machine de laminage à chaud comme présenté dans la Figure 2. Les coûts énergétiques seraient limités au premier cycle de chauffage, l'isolation pouvant toujours être améliorée. Cela fait suite aux travaux de Nouigues [10] qui a d'abord étudié la possibilité de remettre en forme une pièce composite dans des circonstances appropriées sans dommage. L'étude a montré que la résine polyester subit une perte du module d'élasticité et un ramollissement important à 90 °C. S'agissant du composant affecté par la température, il est donc possible de déformer le composite de façon permanente. Il est également à noter que la température de transition vitreuse du polyester se situe autour de 105 °C. Ainsi, la résine n'est pas endommagée à 90 °C et la perte de module élastique peut être récupérée lors du refroidissement. Enfin, le composite conservera sa nouvelle forme. En ce qui concerne l'énergie, les coûts minimaux de ce procédé sont limités au premier cycle de chauffage, l'isolation d'un procédé industriel pourra toujours être améliorée.

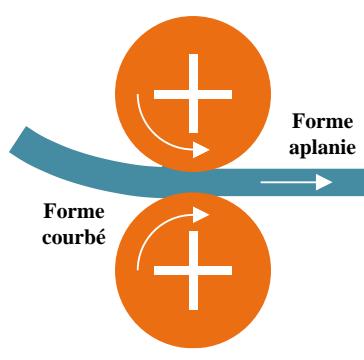


Figure 1 : Schéma du reformage



Figure 2 : Calandre à l'Icam Ouest

2. Matériaux

La résine polymère utilisée dans ce travail est la R172 fournie par NORESTER®. Il s'agit d'une résine polyester hybride isophthalique, thixotrope, pré-accelérée et de faible viscosité. Une grande plaque de résine est préparée en versant la résine mélangée avec 2 % en masse de catalyseur sur un moule plat où elle durcit à température ambiante pendant 24 heures.

Process	Matrice	Renforts
Moulage au contact	Résine Polyester	1 couche de fibre de verre mat 100 g/m ²
		2 couches de fibre de verre mat 300 g/m ²
		2 couches de fibre de verre mat 450 g/m ²
		1 couche tissée de fibre de verre 300 g/m ²

Tableau 1 : Composite étudié

Le Tableau 1 montre la configuration étudiée qui est composée de polyester et de multiples couches de fibres de verre avec de différentes orientations et densités de surface. Cette configuration représente un exemple utilisé dans le secteur naval [8]. Elle est fabriquée par moulage au contact. Dans cette étude, le moule utilisé est semi-cylindrique avec un rayon de 600 mm pour préparer des échantillons composites courbés (Figure 3). Le rapport de masse résine/fibre doit être de 2/1, soit 67 % de résine et 33 % de fibres en masse. Le composite est laissé à durcir pendant 24 heures à température ambiante.

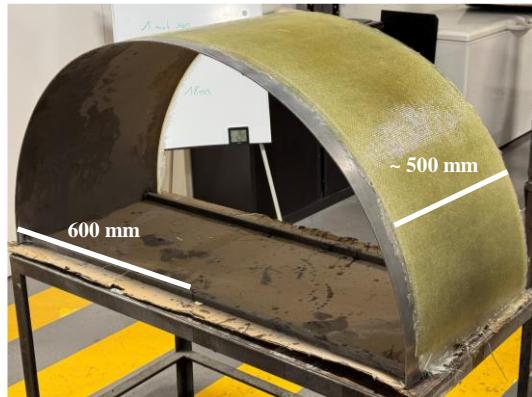


Figure 3 : Moule semi-cylindrique de 600 mm de rayon avec un échantillon composite

3. Mesures

L’objectif principal de cette série de mesures est l’évaluation de la capacité du composite à supporter des déformations et des contraintes de remise en forme sans présenter de dommages. L’autre critère également nécessaire concerne la stabilité géométrique du matériau traité après le processus. Cela implique que le composite doit conserver sa nouvelle forme et ne pas reprendre la géométrie initiale. L’approche donc se base sur deux étapes principales : la remise en forme, et la récupération de forme. La première étape vise à introduire une déformation permanente dans le matériau à l’aide d’une déformation maintenue pendant un certain temps à une température fixe à 90 °C. La deuxième se base sur l’étude de la géométrie de la pièce traitée d’une façon permettant de suivre l’évolution ou le changement de forme probable après le reformage. Cela est atteint en chauffant l’échantillon traitée à différentes températures et en suivant la géométrie. En tenant compte de la faible épaisseur de l’échantillon, des propriétés thermiques du matériau, le modèle de diffusion de la chaleur montre que l’homogénéité thermique est meilleure que 10 % au début de laminage.

3.1. Reformage de résine

Étant donné que la résine est l’élément qui permet le reformage à cause de la chute de son module d’élasticité, l’étude de sa déformabilité est importante. Également, sa stabilité géométrique représente un critère d’efficacité de la remise en forme. L’échantillon de résine est rectangulaire et mesure 120 mm de long, 10 mm de large et 3,5 mm d’épaisseur. Il est préparé à partir d’une grande plaque de résine et découpé à l’aide d’une scie à ruban. La déformation permanente est introduite en mode de flexion 3 points selon la norme ASTM-D790-17. Elle est réalisée avec une portée de 90 mm et un rayon d’appui de 5 mm comme présenté dans Figure 4. Chaque échantillon est fléchi de 20 mm, correspondant à 5 % de déformation, inférieure à la déformation à la rupture. Cette déformation est maintenue pendant 40 minutes à 90 °C ; des essais de relaxation antérieurs sur la résine ont montré que la déformation doit être imposée

pendant au moins 20 minutes avant le déchargeement pour obtenir une rémanence mesurable. Après 40 minutes, l'échantillon est refroidi à la température ambiante, tout en maintenant la déformation. L'échantillon est récupéré et ensuite chauffé à différentes températures. L'objectif est la vérification de sa capacité à retrouver sa géométrie initiale sous l'effet d'un échauffement et d'une contrainte nulle, chaque cycle d'échauffement allant de dix minutes à plusieurs jours. En théorie, la reprise de forme de l'échantillon peut être plus rapide lorsque la température augmente. La méthode de mesure est présentée dans Figure 5. La silhouette initiale de l'échantillon déformé est tracée sur une feuille de papier. Ensuite, après chaque cycle de chauffage, le nouveau profil de l'échantillon est tracé. Sous l'effet de la température, la forme doit être légèrement modifiée de manière à être distinguée de l'originale, et la récupération obtenue au cours de ce cycle peut être mesurée aux extrémités de l'échantillon.

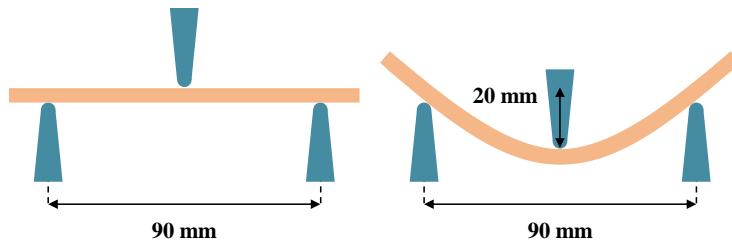


Figure 4 : Schéma du protocole de flexion en 3 point

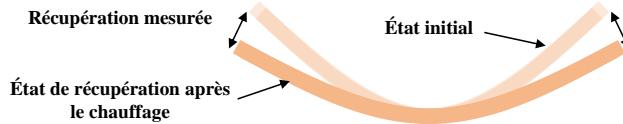


Figure 5 : Schéma de mesure de la récupération

3.2. Reformage de composite

Dans cette étude, le composite doit être remis en forme pour passer d'une forme courbée à une forme plate. Le reformage est réalisé en répartissant la contrainte sur l'ensemble de l'échantillon de deux manières. La première, basée sur un simple aplatissement, transforme le composite d'un état courbé à un état plat. La deuxième consiste à flétrir la pièce dans le sens inverse de sa courbure initiale, inversant ainsi sa courbure. Dans ce cas, le composite est soumis à des contraintes et des déformations plus importantes. Deux moules sont fabriqués en bois en deux variantes. Le premier comprend deux éléments plats reliés par des boulons pour convertir la géométrie de l'échantillon de courbée à plate (Figure 6a). Le second consiste en deux éléments et est fabriqué en deux versions avec un rayon de 2000 mm et de 600 mm (Figure 6b). Les rayons sont choisis pour représenter deux niveaux de contrainte de flexion, en fonction du rayon de courbure initial au moment de la fabrication (600 mm). Sachant que la courbure sera imposée en sens inverse, le rayon de 2000 mm correspondra à une contrainte faible, puisqu'il représente un échantillon moins courbé que l'original. Le rayon de 600 mm représente une contrainte plus élevée, puisqu'il est égal au rayon original et devrait donc donner la même courbure, mais dans la direction opposée. Une autre hypothèse est que la contre-courbure avec le même rayon que le rayon original peut contrebalancer les contraintes résiduelles de fabrication dans l'échantillon et donc favoriser un retour à l'état plat. Les notations et valeurs correspondant à l'état géométrique du composite sont les suivantes : positif pour une courbure

similaire à l'initiale, négatif pour une courbure opposée à l'initiale, et zéro pour une géométrie plate. L'échantillon et le moule sont chauffés séparément pendant 30 minutes à 90 °C dans une étuve. L'échantillon est ensuite introduit dans le moule et l'ensemble est chauffé pendant 24 heures à 90 °C. Après, l'ensemble est refroidi, en conservant la pièce à l'intérieur du moule. L'échantillon est puis démoulé et sa géométrie est tracée. Il est ensuite chauffé aux différentes températures auxquelles la reprise de forme se produit. La nouvelle géométrie est retracée après chaque cycle de chauffage.

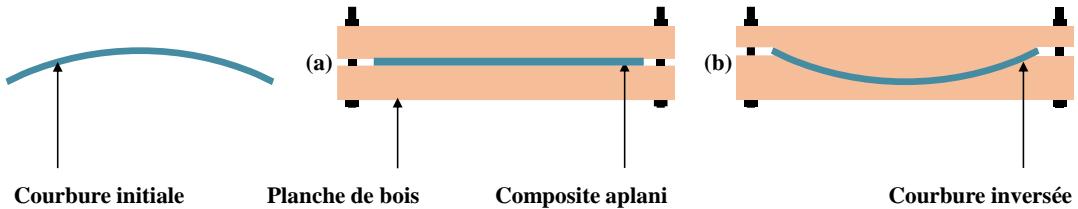


Figure 6 : Schéma du dispositif d'aplatissement (a) et du dispositif de contre-courbure (b)

4. Résultats et discussions

La Figure 7 montre les mesures de récupération de forme de la résine réalisées à 4 températures différentes. Les mesures sont prises en compte par rapport à l'état initial plat. La première chose à noter est qu'à température ambiante, la résine a pu conserver sa nouvelle géométrie, ne montrant aucune réversion de forme sur une période d'un an. Cela montre une stabilité géométrique remarquable à cette température. À 35 °C, un changement de forme, faible mais mesurable, se produit au cours des premières heures de chauffage. Cela signifie que la résine commence lentement à retrouver moins de 5 % de sa forme initiale après 200 heures. Au fur et à mesure que la température augmente, la reprise devient plus prononcée, dépassant 30 % à 60 °C après 300 heures. Il est clair que l'augmentation de la température entraîne une récupération plus rapide et plus importante. Les tendances observées sont assez similaires pour toutes les températures testées. Par exemple, au cours des premières minutes, l'échantillon subit une récupération relativement rapide. Cependant, celle-ci tend à se ralentir après un temps raisonnable, s'approchant d'un état stable où la récupération n'est plus significative. Un test parallèle a montré qu'à 90 °C, la température de reformage recommandée, la résine retrouvait son état plat initial en moins d'une heure. Ce retour rapide n'est pas pris en compte dans les mesures, car l'utilisation du produit composite recyclé sera limitée à des températures inférieures à 60 °C. La reprise complète de la forme est un phénomène lent à température ambiante. Ainsi, sur la base de mesures antérieures à plusieurs températures, le principe d'équivalence temps-température permet d'étendre l'échelle de temps de référence et donc de simuler des mesures aux températures étudiées sur des périodes de temps plus longues. Les mesures ont montré une équivalence de type WLF (Williams-Landel-Ferry). La Figure 8 montre l'allure de retour à la forme initiale aux différentes températures, simulée aux temps longs. Cela confirme qu'à température ambiante, la résine conserve sa déformation pendant au moins un an avant de commencer à se rétablir lentement. Le taux de récupération est plus rapide à des températures plus élevées. Contrairement à la résine, qui conserve sa déformation imposée après la décharge de la force, il peut être observé que le composite récupère environ 40 % de sa forme en quittant le moule d'aplatissement. Cette récupération instantanée est provoquée par l'élasticité des fibres de verre intégrés dans l'échantillon. Les mesures sont donc effectuées après cette phase de récupération, la nouvelle référence étant l'échantillon moins courbé (Figure 10).

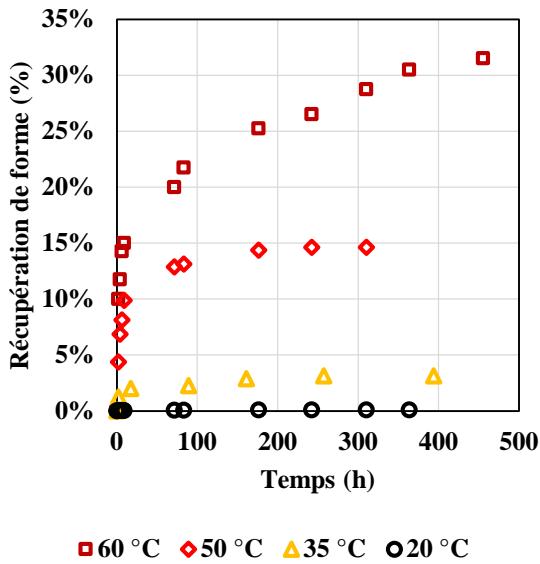


Figure 7 : Récupération de la résine à différentes températures

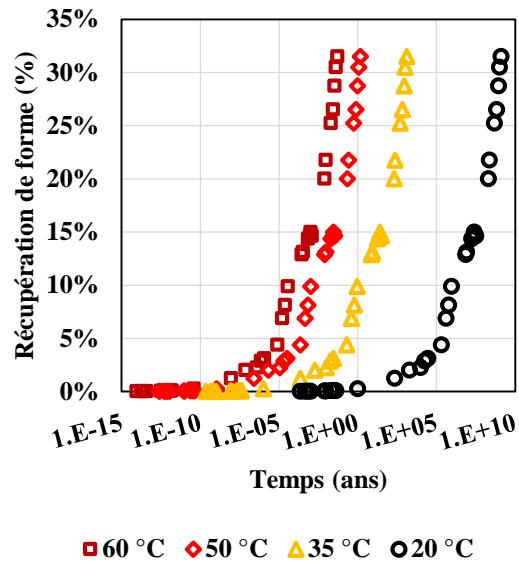


Figure 8 : Récupération de la résine prolongée avec l'équivalence temps-température

La récupération à température ambiante est mesurable, mais plus importante que celle de la résine ; à environ 400 heures, le composite récupère 10 % de plus vers sa forme initiale. L'effet de la température est également observé ; lorsque la température augmente, la récupération s'accélère et dépasse 50 % à 60 °C (Figure 10). La même approche d'équivalence temps-température a été adoptée pour prolonger le temps de mesure, qui est observé comme étant gouverné par une loi d'Arrhenius. Dans ce cas, les mesures montrent une tendance linéaire sur un diagramme à échelle logarithmique suivant une loi d'Arrhenius. (Figure 11). Cet aspect linéaire peut être relié aux propriétés élastiques des fibres. La présence de fibres dans le composite réduit l'effet de la viscosité de la matrice et influe donc sur la récupération de forme.

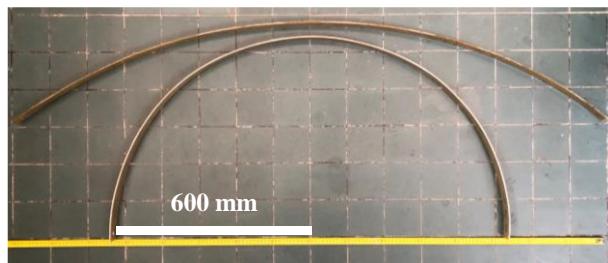


Figure 9 : Échantillon composite avant et après l'aplatissement

Il est donc démontré que l'aplatissement de la pièce composite n'est pas suffisant. La pièce a encore tendance à reprendre la forme initiale quelle que soit la température. Alors, les résultats du protocole de contre-courbure sont présentés sur Figure 12. Le premier point de mesure de chaque courbe est à 100 % représentant la courbure positive initiale de l'échantillon avant le reformage. Le deuxième point représente la contre-courbure maximale au négatif : l'échantillon complément contreplié dans le moule. Le troisième point est pris en sortant l'échantillon du moule. Ce point présente une reprise de forme de 60 % de l'échantillon en sortant. Pour le rayon de 2000 mm, l'échantillon a été soumise à une faible contrainte en comparaison avec le cas de 600 mm. Cela provoque un retour plus rapide à une courbure positive pendant les premières 24

heures. Pour 600 mm, il faut plus de 1500 heures à température ambiante pour que le composite atteigne un état plat. Cela indique que la contrecourbure est beaucoup plus efficace que le simple aplatissement. Il est également à noter que le chauffage à 50 °C peut ramener le composite à une courbure positive après 30 minutes, même s'il est contrecourbé à 600 mm. Il reste cependant plus efficace que la contrecourbure à 2000 mm, car il produit moins de récupération.

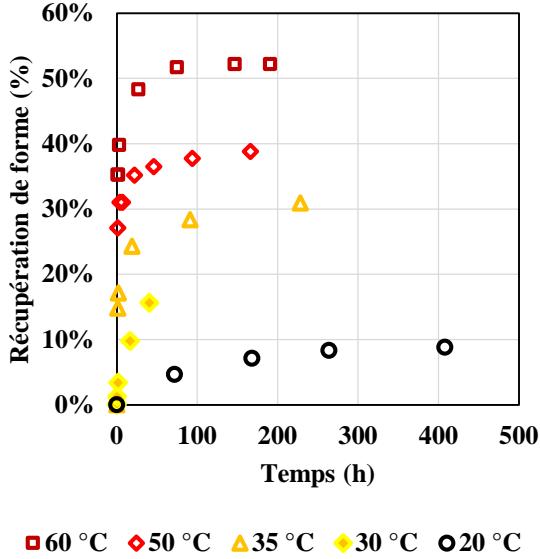


Figure 10 : Récupération du composite aplani à différentes températures

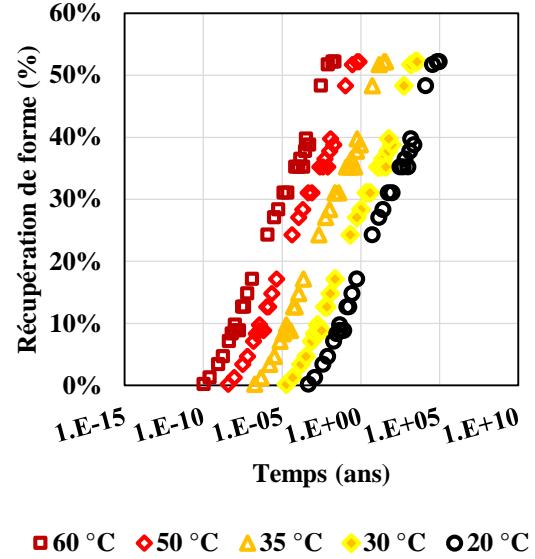


Figure 11 : Récupération du composite aplani prolongée avec l'équivalence temps-température

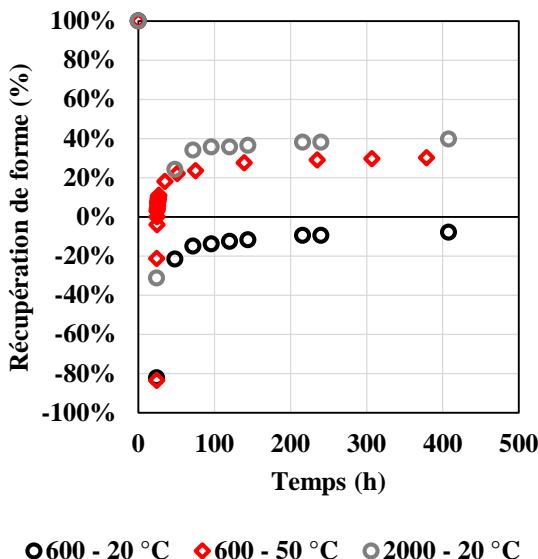


Figure 12 : Récupération du composite contrecourbé

5. Conclusion

Ce travail porte sur l'introduction d'une nouvelle méthode de recyclage pour le polyester renforcé de fibres de verre. Des travaux antérieurs ont montré qu'à 90 °C, la résine polyester subit une perte de module élastique, ce qui lui confère une flexibilité mécanique. Cela signifie

que le composite peut être reformé à chaud sans entraîner de dommages importants. L'approche du reformage se base sur le laminage à chaud pour aplatiser des pièces composites courbes telles que les coques de bateaux ou les pales d'éoliennes. Des protocoles d'essais thermomécaniques ont été réalisés pour tester la déformabilité de la composition étudiée, ainsi que sa capacité à conserver sa nouvelle géométrie. Les résultats ont montré que l'approche la plus efficace consiste à imposer à la pièce une courbure opposée à la courbure initiale afin de contrebalancer les contraintes de récupération internes générées par les fibres de verre incorporées.

Références

- [1] M. Rani, P. Choudhary, V. Krishnan, et S. Zafar, « A review on recycling and reuse methods for carbon fiber/glass fiber composites waste from wind turbine blades », *Composites Part B: Engineering*, vol. 215, p. 108768, juin 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.108768.
- [2] G. Chatziparaskeva *et al.*, « End-of-Life of Composite Materials in the Framework of the Circular Economy », *Microplastics*, vol. 1, n° 3, p. 377-392, juill. 2022, doi: 10.3390/microplastics1030028.
- [3] ETIP, « How wind is going circular ». 2020.
- [4] P. Liu et C. Y. Barlow, « Wind turbine blade waste in 2050 », *Waste Management*, vol. 62, p. 229-240, avr. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.02.007.
- [5] H. Bel Haj Frej, R. Léger, D. Perrin, P. Ienny, P. Gérard, et J.-F. Devaux, « Recovery and reuse of carbon fibre and acrylic resin from thermoplastic composites used in marine application », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 173, p. 105705, oct. 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105705.
- [6] S. Karuppannan Gopalraj et T. Kärki, « A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis », *SN Appl. Sci.*, vol. 2, n° 3, p. 433, mars 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2195-4.
- [7] S. Utekar, S. V K, N. More, et A. Rao, « Comprehensive study of recycling of thermosetting polymer composites – Driving force, challenges and methods », *Composites Part B: Engineering*, vol. 207, p. 108596, févr. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108596.
- [8] Z. Tian, Y. Wang, et X. Hou, « Review of chemical recycling and reuse of carbon fiber reinforced epoxy resin composites », *New Carbon Materials*, vol. 37, n° 6, p. 1021-1041, déc. 2022, doi: 10.1016/S1872-5805(22)60652-8.
- [9] « Recreatecomposites », Recreatecomposites. Consulté le: 15 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.recreatecomposites.eu/>
- [10] A. Nouigues, « Recyclage des pièces en composite polyester en fibre de verre de grandes dimensions par laminage », Nantes Université, 2021.

Remerciements

Cette publication fait partie des activités de diffusion du projet Horizon Europe RECREATE (INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR CIRCULAR REUSE AND REMANUFACTURING OF FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIALS). Voir : www.recreatecomposites.eu

RECREATE a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation Horizon Europe de l'Union européenne dans le cadre de la convention de subvention No. 101058756.