





Open Archive Toulouse Archive Ouverte

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/23860>

To cite this version:

Moothoo, Julien and Garnier, Christian  and Ouagne, Pierre 
Valorisation matières de chutes de production de thermoplastiques par le procédé de thermo-compression. (2017) In: Journées nationales sur les composites - JNC 20, 28 June 2017 - 30 June 2017 (Champs-sur-Marne, France).

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

Recyclage de déchets de production de composites thermoplastiques par moulage en compression

Production waste management of thermoplastic composites using compression moulding

Julien Moothoo¹, Christian Garnier², Pierre Ouagne²

1 : Laboratoire PRISME MMH
Université Orléans
8 rue Léonard de Vinci F -45072 Orléans
e-mail : julien.moothoo@univ-orleans.fr

2 : Laboratoire Génie de Production
ENI de Tarbes
47 Avenue d'Azereix, F- 65016 Tarbes
e-mail : christian.garnier@enit.fr; pierre.ouagne@enit.fr

Résumé

Cette étude traite d'une nouvelle méthode permettant le recyclage de composites thermoplastiques. Les matériaux concernés peuvent être des déchets de production de pièces primaires ou des pièces en fin de vie à recycler. Dans ce travail, des stratifiés bidirectionnels de verre/ polypropylène sont utilisés comme matériau de base. Le recyclage mécanique traditionnellement utilisé des étapes de déchiquetage qui engendrent des grains grossiers et est suivi par une étape de broyage permettant l'obtention d'un matériau plus fin qui est utilisé comme charge pour des composites injectés. Cependant, ces deux étapes ont pour conséquence de réduire les longueurs de fibres de façon conséquente et limite l'utilisation des composites recyclés. Ce travail propose donc d'étudier un concept différent qui consiste à ne pas utiliser de séquence de broyage mais de seulement garder une phase de découpe afin de limiter les défauts engendrés lors des étapes de déchiquetage et de broyage tout en gardant des longueurs de fibres les plus élevées pour maximiser le potentiel du matériau recyclé. Les grains de taille centimétrique obtenus sont alors directement réutilisés via le procédé de moulage par thermocompression. Cette étude montre que le module des pièces recyclées est très proche de celui des pièces initiales quasi isotropes pour des taux de fibres équivalents. Cependant, une baisse très significative des contraintes à rupture a été observée, et des pistes permettant de rehausser ces valeurs sont proposées.

Abstract

This study focuses on the mechanical recycling technique applied to fibre reinforced thermoplastics. The material studied are production scrap and off-cuts of bi-directional woven glass reinforced polypropylene pre-consolidated laminates. The traditional mechanical recycling technique involves a shredding step, giving coarse grains, followed by a grinding step, giving a finer material which is afterwards used as reinforcement in thermoplastic injection processes. However, from those two steps, degradation issues related to the reinforcement effective length limiting the reused material to low-end applications are encountered. The concept under study in this research work consists in by-passing the grinding step and to keep only a shredding or cutting step so as to limit the degradation of the initial material potential and keep a substantial reinforcement length. The obtained grains/aggregates are then directly reprocessed in bulk form by compression moulding. This study showed that the modulus of the recycled composite demonstrated values close to the equivalent quasi-isotropic continuous fibre laminate of the same composition. However, a noteworthy decrease in the recycled composites' strengths were observed. Several factors of strength improvement are proposed.

Mots Clés : Recyclage, Thermoplastiques, grains centimétriques, Moulage par compression, propriétés en traction.
Keywords : Recycling, Thermoplastic composites, Centimetric grains, Compression moulding, Tensile properties

1. Introduction

La proportion de composites thermoplastiques est en constante augmentation par rapport aux composites thermodurcissables. En effet, l'utilisation de matrices thermoplastiques permet de profiter de propriétés intrinsèques très intéressantes comme la possibilité de stockage à température ambiante des constituants de base par exemple, mais surtout leur possibilité d'être recyclés par apport simple de chaleur. Dans ce contexte, et en particulier en accord avec les directives environnementales Européennes concernant le management des déchets de production et le recyclage, il est donc pertinent d'étudier ce sujet. Plusieurs techniques de recyclage ont déjà été étudiées comme la pyrolyse, la thermo-solvolyse ainsi que différents types de recyclages mécaniques afin de maximiser le potentiel environnemental et technique de ces matériaux recyclés [1].

Le recyclage mécanique traditionnel utilise une première étape de déchiquetage produisant des grains grossiers et est suivie d'une étape de broyage pour obtenir un matériau plus fin qui est ensuite utilisé comme renfort pour des composites thermoplastiques injectés. Cette chaîne de recyclage permet des taux de production importants mais aussi de générer des formes complexes et de limiter la production de déchets. Cependant, les étapes de déchiquetage et de broyage ont pour conséquence de réduire la taille des fibres jusqu'à des valeurs millimétriques (1-3 mm) [2]. De plus, le procédé d'injection est généralement limité à des taux volumiques de fibres inférieurs à 40 % nécessitant donc l'apport de polymère vierge. Des taux de fibres inférieurs engendrent donc des rigidités inférieures et limitent l'utilisation de ces matériaux à des applications de faible tenue mécanique. Des études récentes ont montré que les propriétés mécaniques des composites recyclés devaient être plus performantes pour rendre le processus de recyclage économiquement viable [1]. Le but de cette étude est donc d'étudier le potentiel d'une technique de recyclage mécanique différente. Cette technique qui sera présentée plus loin est basée sur les progrès réalisés ces dernières années sur les procédés de mise en œuvre de pré-imprégnés thermoplastiques coupés.

Depuis quelques années, d'importantes recherches sur le moulage par compression de rubans coupés pré-imprégnés ont été menées [3-17]. Des résultats très intéressants ont été obtenus. En particulier, des formes complexes ont été réalisées et des taux de fibres élevés obtenus (jusqu'à 61 %) ont permis d'obtenir de hautes propriétés mécaniques. Les rubans coupés possèdent les propriétés des matériaux initiaux, et comme ils sont pré-imprégnés, il n'y a pas besoin d'apporter de la résine supplémentaire lors du processus. Les matériaux formés possèdent des propriétés mécaniques qui sont dépendantes de la constitution des rubans et de leur arrangement lors du procédé de fabrication [11, 18, 19]. Ce procédé de fabrication permet d'avoir la possibilité de garder des longueurs de fibre centimétriques et de forts taux volumiques de fibres et est donc un bon compromis entre les hautes performances des composites à fibres continues qui sont par contre relativement difficiles formables en géométries très complexes et les composites à fibres courtes de plus faibles taux volumiques de fibres.

Notre but lors de cette étude est d'utiliser le concept de mise en forme de ces rubans à des déchets de production de composites. On parle ici de déchets composites thermoplastiques et non pas de morceaux de rubans pré-imprégnés. Cela veut dire qu'au lieu de travailler avec des rubans comme matériau de départ, on utilise ici des morceaux de stratifiés. Les morceaux de stratifiés sont découpés et directement placés dans un moule de thermocompression sans apport de matériau nouveau. Les propriétés en traction des plaques composites réalisées sont ensuite déterminées afin d'évaluer le potentiel de cette technique de recyclage.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Le matériau de base de cette étude est un stratifié tissé (base sergé 2x2) de verre/polypropylène (PP) possédant un taux de fibre de 47%, (Figure 1a). Les modules et contraintes à rupture en traction dans les directions principales sont respectivement 20 GPa et 395 MPa pour un stratifié de 1 mm d'épaisseur.

Les déchets de production sont des morceaux de plaques stratifiées (Figure 1b) qui ont ici été coupés sous formes rectangulaires de 25x5 mm² (Figure 1c).



Figure 1. a) Stratifié initial, b) Déchets de production, c) grains rectangulaires.

2.2. Fabrication des panneaux recyclés

Les panneaux composites ont été fabriqués dans un moule de compression (Figure 2.a) spécialement conçu. Des composites recyclés à partir des grains rectangulaires ont été fabriqués en utilisant deux taux de recouvrement du moule (Figure 3a) et 75% (Figure 3b). Pour la comparaison des propriétés des composites recyclés avec un matériau initial, des panneaux de stratifiés composites quasi-isotropes (QI) [0°/45°/-45°/0°] à base de fibres continues ont aussi été fabriqués.

Lors du procédé, le moule est chargé et fermé jusqu'à ce qu'une pression de contact soit mesurée. Le moule est alors soumis à une rampe de température de 5°C/min jusqu'à ce qu'une température de 200°C soit atteinte. Un plateau de température est alors observé durant 15 minutes afin d'homogénéiser les températures dans le moule. Après 10 minutes de température de plateau, une pression de consolidation est appliquée (3 bars pour le QI et 30 bars pour les panneaux recyclés) jusqu'à la fin du procédé de thermocompression. A la fin du plateau de température une rampe de température descendante 5°C/min est appliquée au moule jusqu'à ce qu'une température de 100°C soit atteinte permettant ainsi le démoulage de la pièce.

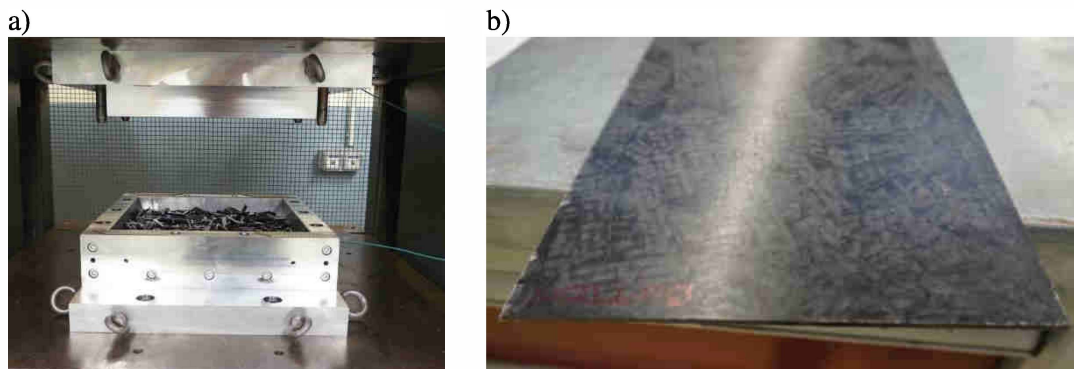


Figure 2. a) Moule de thermos-compression, b) panneau composite recycle à partir des grains rectangulaires.

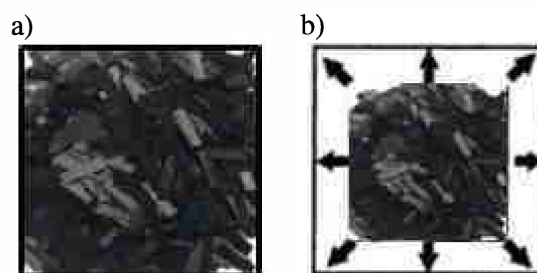


Figure 3. Taux de recouvrement dans le moule a) 100%, b) 75%.

2.3. Essais mécaniques

Des éprouvettes de 250 mm par 25 mm selon la norme ISO 527-4 [20] ont été prélevées des plaques fabriquées pour réaliser les essais de traction. Un mouchetis a été sur chaque éprouvette afin d'évaluer l'évolution du champ de déplacement en utilisant la technique de corrélation d'images (Figure 4). Les éprouvettes ont été chargées à une vitesse de 1 mm/min. Le champ moyen dans la section d'intérêt a été utilisé pour tracer les courbes contrainte déformation souhaitées.

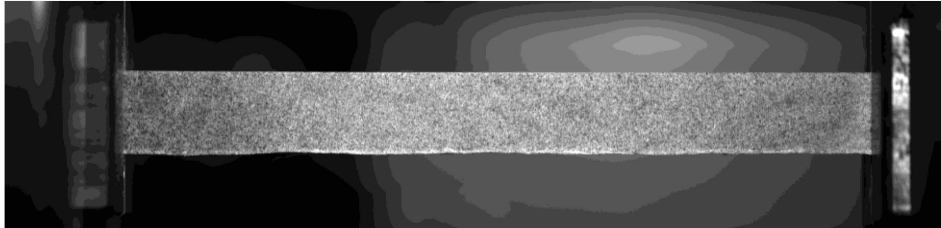


Figure 4. Speckle on tensile test specimen.

3. Résultats et discussion

3.1. Comportement en traction

Une courbe contrainte déformation typique obtenue à partir d'éprouvettes extraites de panneaux composites recyclés à partir des grains rectangulaires est montrée dans la Figure 5. La contrainte augmente linéairement en fonction de l'augmentation de la déformation jusqu'à un niveau au-delà duquel le comportement devient non linéaire et ceci jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

Le suivi du champ de déformation à différents instants de chargement, (Figure 6) indique de nombreuses régions dans lesquelles de plus grandes déformations sont observées et ceci pour de faibles niveaux de chargement (Figure 6a). Les régions de fortes déformations peuvent être associées à des régions riches en résine ou à des régions de faibles taux de renforts. Ceci correspond en particulier à des zones de discontinuités entre les grains rectangulaires qui gardent leur forme même après recyclage (Figure 2b). On peut aussi noter que ces zones se trouvent principalement périphérie des échantillons. Ce type de comportement a aussi été observé par Selezneva et al. [14] pour des composites fabriqués à partir de rubans pré-imprégnés. En augmentant le niveau de chargement, les zones de fortes de déformations s'étendent alors à l'ensemble de l'éprouvette. (Figure 6b) jusqu'à la rupture finale du spécimen.

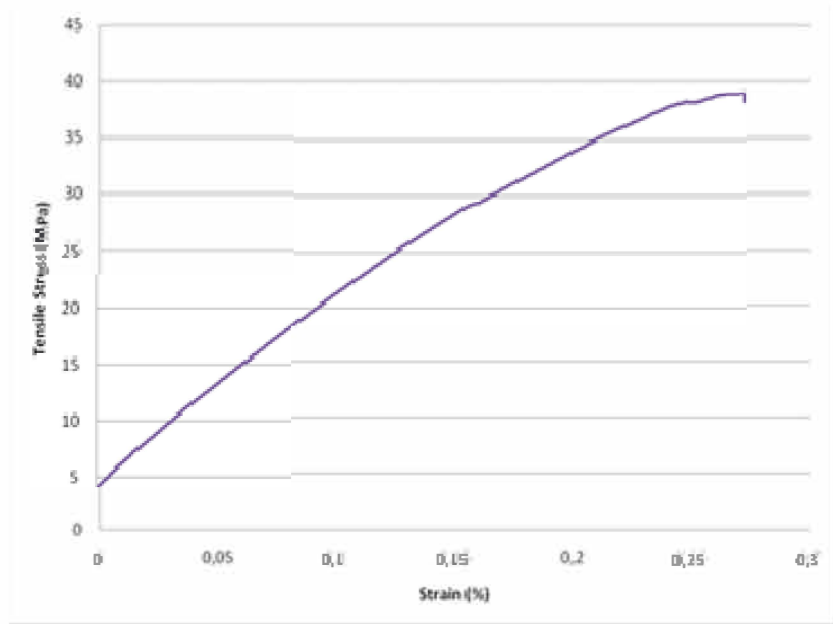


Figure 5. Courbe contrainte déformation typique observée sur une éprouvette recyclée

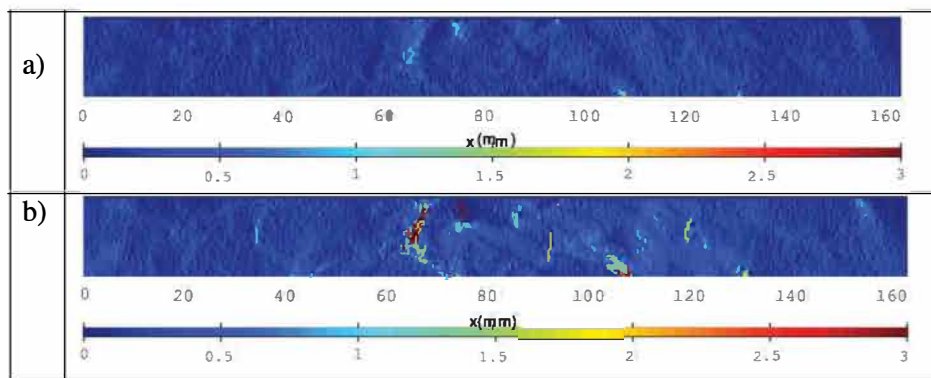


Figure 6. Champ de déformation sur la zone utile de l'éprouvette de traction a) à 12 MPa, b) à 30 MPa.

La zone de rupture d'un échantillon de traction est montrée sur la Figure 7. Pour ce spécimen, la fissure s'est initiée à partir d'une zone riche en résine sur la partie haute de l'éprouvette dans sa périphérie. La fissure s'est ensuite propagée dans l'épaisseur de l'éprouvette en évitant les grains. Des zones de séparations entre grains correspondant à du délaminage entre grain dans des zones riches en résine sont visibles. Le chemin de propagation de fissure est probablement encouragé par des concentrations de contrainte ayant lieu aux alentours des grains rectangulaires. De ce fait, il n'est pas observé de rupture de fibres dans la zone de rupture suggérant que dans notre cas la rupture est gouvernée par la matrice.



Figure 7. Faciès de rupture d'une éprouvette de traction extraite d'une plaque composite fabriquée à partir de grains rectangulaires.

3.2. Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés moyennes mesurées en traction sur les différents panneaux sont montrées Figure 8. Les valeurs obtenues à partir des plaques stratifiées quasi isotropes, des composites recyclés avec des grains placés avec un taux de recouvrement de 100 % et avec un taux de recouvrement de 75% appelés respectivement QI, RA 100 et RA 75 sont montrés sous la forme d'histogrammes et sont normalisées vis-à-vis de la valeur des propriétés évaluées pour le stratifié QI considéré comme référence. Les barres présentées dans les histogrammes présentent les valeurs maximum et minimum mesurées pour chaque lot.

Si l'on regarde les valeurs moyennes de module mesurées sur chaque panneau, (Figure 8a), on peut s'apercevoir que celles obtenues à partir des matériaux recyclés sont comparables et ne présentent pas de différence significatives. Par contre, les valeurs moyennes mesurées pour RA100 et RA 75 présentent des baisses de modules de respectivement 18 et 8% par rapport aux valeurs déterminées à partir des stratifiés QI. Les panneaux RA 100 et RA 75 contiennent la même quantité de matière et possèdent le même taux volumique de fibre. Seul la façon d'arranger les grains en début de process diffère. Les valeurs de modules déterminées à partir des échantillons RA75 montrent des valeurs légèrement plus importantes que celles déterminées à partir de RA100. On peut supposer que durant l'écoulement macroscopique des grains qui a lieu lors de la phase de compression à chaud qu'un écoulement à l'échelle mésoscopique a également lieu et provoque une meilleure répartition des grains entre eux et diminue les zones riches en résine [11, 18]. Il y a alors une meilleure continuité entre les grains rectangulaires au sein du panneau recyclé [21]. Ceci pourrait aussi expliquer les plus faibles étendues de valeurs de module mesurées pour RA 75 par rapport à RA 100. De manière globale, les baisses de module par rapport au stratifié QI sont finalement relativement faibles (18%) pour le cas le plus défavorable et on peut donc conclure que la majeure partie de la rigidité initiale peut être récupérée après recyclage par la technique utilisée.

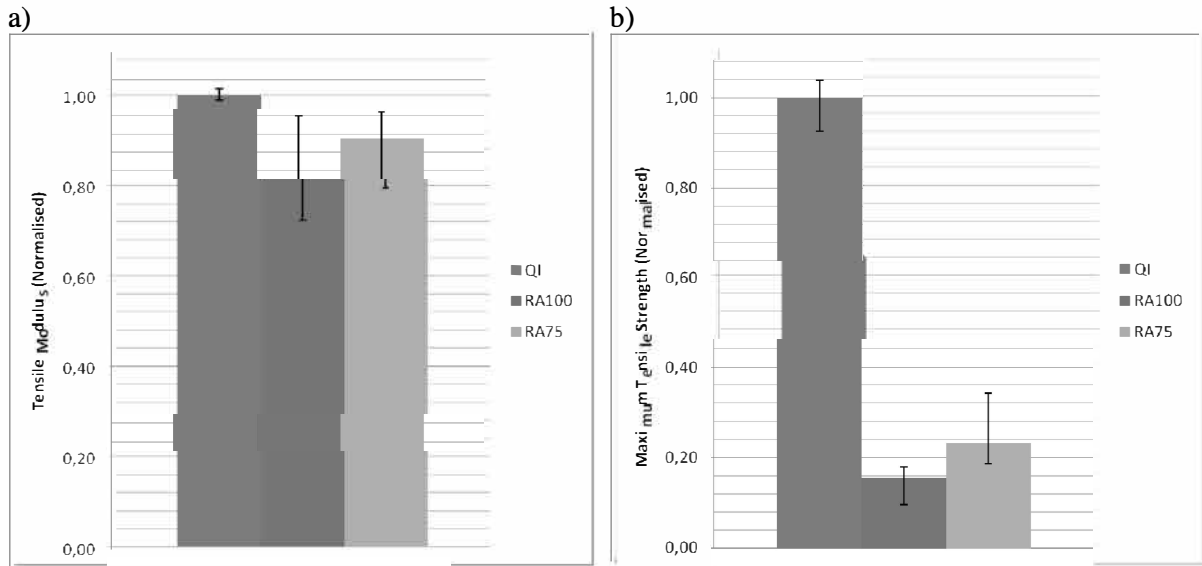


Figure 8. Propriétés en traction a) Module, b) Contrainte à rupture

La contrainte à rupture des panneaux recyclés montrent des valeurs très significativement moindres que celles des panneaux QI (Figure 8b). On peut probablement expliquer cela par la mésostructure du matériau recyclé. En effet, celle-ci a tendance à engendrer des discontinuités dans le matériau et en particulier des zones riches en résine et aussi des zones de concentration de contrainte au niveau des bords des grains qui ont pour effet de réduire les valeurs de contrainte à rupture [14, 16, 17]. Ceci peut d'ailleurs être confirmé en regardant le faciès de rupture présenté sur la Figure 7. En effet, on s'aperçoit que la propagation de fissure se passe exclusivement entre les grains dans les zones matricielles. Des résultats analogues ont aussi été observés dans le cas de la fabrication de pièce primaires à partir de rubans coupés pré-imprégnés [14].

Si les valeurs de contrainte à rupture des éprouvettes recyclées sont très largement inférieures à celles obtenues à partir de panneaux quasi isotropes, celles obtenues en utilisant un taux de recouvrement de 75% sont plus élevées de 49% que les valeurs de contrainte à rupture des échantillons fabriqués avec des taux de recouvrement de 100%. On peut penser que la hausse de contrainte dans le cas d'un moins fort taux de recouvrement réside dans le fait que les zones riches en résine dans le cas de RA75 sont moins importantes que dans le cas RA 100. De plus, des travaux menés sur des composites fabriqués à partir de rubans pré-imprégnés coupés ont montré que la contrainte à rupture de ces matériaux pouvait être prédits par un critère basé sur la ténacité [16, 22, 23]. Une expression simplifiée de la contrainte à rupture en fonction de la ténacité G_c en mode II est montrée par 'Equation 1 dans laquelle E_c est le module du composite, G_c est la ténacité en cisaillement inter laminaire (mode II), H est l'épaisseur du composite et h est l'épaisseur initiale du défaut

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2(H-h)E_c G_c}{Hh}} \quad (1)$$

Comme E_c , G_c et H sont supposés être de même ordre de grandeur pour RA 100 et RA 75, la plus forte valeur de contrainte à rupture observée pour les composites testés à partir de plaques recyclés à partir d'un taux de recouvrement de 75% est probablement due à la présence de défauts h de plus petite taille. La valeur de h pour RA 100 peut dans une première approche être estimée à 1 mm, c'est-à-dire l'épaisseur des grains rectangulaires utilisés pour fabriquer le panneau recyclé. Comme l'épaisseur du composite recyclé H est de 3 mm, la taille du défaut initial est d'un tiers de la valeur

de l'épaisseur totale et explique la faible valeur de contrainte à rupture. Dans le cas de RA75, les particules rectangulaires sont soumises à des écoulement « squeeze flow » plus sévères qui déforment et réduisent l'épaisseur des grains [11, 17]. On pourrait aussi penser que des panneaux recyclés plus épais avec de plus grands ratios H/h engendreraient de plus fortes valeurs de contrainte à rupture.

4. Conclusions

Un procédé alternatif au recyclage traditionnel par injection thermoplastique a été étudié lors de ce travail. Des morceaux, encore appelés grains, de stratifiés quasi isotrope de verre/PP coupés sous forme rectangulaire ont été utilisés et placés de façon brute dans un moule de thermocompression pour obtenir une pièce composite recyclée. Les propriétés mécaniques en traction des panneaux recyclés à partir des grains rectangulaires ont été caractérisés via des essais mécaniques. Il a été montré que les valeurs de module sont peu affectées par rapport au composite quasi isotrope de référence. Par contre une baisse très significative de la contrainte à rupture a été observée. Cette baisse a été attribuée à la présence de zones riches en résine et à des concentrations de contrainte sur les bords des grains et à la taille importante des défauts initiaux (épaisseur des grains par rapport à l'épaisseur du composite recyclé). On peut donc en conclure que les composites obtenus par ce procédé possède un très bon potentiel pour être utilisés dans des applications dans lesquelles la rigidité prévaut et pour des composites dont l'épaisseur importante peut être considérée. Des études visant à réduire la taille des zones riches en résine et la taille des défauts initiaux sont en cours et devraient montrer qu'il est possible d'augmenter la contrainte à rupture des composites recyclés de manière significative.

References

- [1] Oliveux, G., L.O. Dandy, and G.A. Leeke. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in Materials Science*. 72: p. 61 - 99, 2015.
- [2] LeBlanc, D., Compression Moulding of Complex Parts with Randomly-Oriented Strand Thermoplastic Composites. 2014, McGill University, Montreal, Québec.
- [3] Feraboli, P., et al. Defect and damage analysis of advanced discontinuous carbon/epoxy composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41(7): p. 888 - 901, 2010.
- [4] Feraboli, P., et al. Stochastic laminate analogy for simulating the variability in modulus of discontinuous composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41(4): p. 557 - 570, 2010.
- [5] Feraboli, P., et al. Notched behavior of prepreg-based discontinuous carbon fiber/epoxy systems. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 40(3): p. 289 - 299, 2009.
- [6] Feraboli, P., et al. Characterization of Prepreg-Based Discontinuous Carbon Fiber/Epoxy Systems. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 28(10): p. 1191-1214, 2009.
- [7] Landry, B. and P. Hubert. Modelling Pressure Distribution During Cooling Of Randomly-Oriented Strand Carbon/Peek Composites. *ICCM 20 Proceedings*. 20th International Conference on Composite Materials, 2015.
- [8] Landry, B. and P. Hubert. Experimental study of defect formation during processing of randomly-oriented strand carbon/PEEK composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 77: p. 301-309, 2015.
- [9] Leblanc, D., et al. Recyclability Of Randomly-Oriented Strand Thermoplastic Composites. *ICCM 20 Proceedings*. 20th International Conference on Composite Materials, 2015.
- [10] LeBlanc, D., et al. Compression Moulding Of Complex Parts Using Randomly-Oriented Strands Thermoplastic Composites. *Proceedings of Sampe Tech. Conf.*, 2014.

- [11] Levy, A. and P. Hubert. Interstrand void content evolution in compression moulding of randomly oriented strands (ROS) of thermoplastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 70(0): p. 121 - 131, 2015.
- [12] Levy, A. and G.P. Picher-Martel. Modeling the squeeze flow of a Thermoplastic Composite Tape During Forming. *Proceedings of the 2012 COMSOL Conference in Boston*, 2012.
- [13] N.Eguémann, et al. Compression Moulding of Complex PPart For The Aerospace With Discontinuous Novel and Recycled Thermoplastic Composite Materials. *ICCM 19 proceedings*. 19th International Conference on Composite Materials, 2013.
- [14] Selezneva, M. and L. Lessard. Characterization of mechanical properties of randomly oriented strand thermoplastic composites. *Journal of Composite Materials*: p. 1-19, 2015.
- [15] Selezneva, M., et al. Modelling Of Mechanical Properties Of Randomly Oriented Strands Thermoplastic Composites. *ECCM16 - 16th European Conference On Composite Materials, Seville, Spain*, 2014.
- [16] Taketa, I., T. Okabe, and A. Kitano. A new compression-molding approach using unidirectionally arrayed chopped strands. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 39(12): p. 1884 - 1890, 2008.
- [17] Taketa, I., et al. Enhancement of strength and uniformity in unidirectionally arrayed chopped strands with angled slits. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41(11): p. 1639 - 1646, 2010.
- [18] Picher-Martel, G.-P., A. Levy, and P. Hubert. Compression molding of Carbon/Polyether ether ketone composites: Squeeze flow behavior of unidirectional and randomly oriented strands. *POLYMER COMPOSITES*. DOI: 10.1002/pc.23753: p. 1-10, 2015.
- [19] Rasheed, M.I.A., et al. Experimental Characterisation Of Recycled (GLASS/TPU Woven Fabric) Flake Reinforced Thermoplastic Composites. *Proceedings of the 19th International Conference on Composite Materials Iccm. Montreal, Canada*, July 28 - August 2, 2013.
- [20] ISO 527-4, Plastics - Determination of tensile properties - Part 4: Test conditions for isotropic and orthotropic fibre-reinforced plastic composites, 1997.
- [21] McCullough, R.L., G.J. Jarzebski, and S.H. McGee, *Constitutive Relationships for Sheet Molding Materials*, in *The Role of the Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties Composite Materials*, JamesC Seferis and Luigi Nicolais, Editors. 1983, Springer US. p. 261-287.
- [22] Ogi, K. and M. Yamanouchi. A Simple Fracture Mechanical Model for Predicting Tensile Strength of an SMC Composite. *Journal of the Japan Society for Composite Materials*. 36(5): p. 198-204, 2010.
- [23] Pimenta, S. and P. Robinson. An analytical shear-lag model for composites with 'brick-and-mortar' architecture considering non-linear matrix response and failure. *Composites Science and Technology*. 104: p. 111 - 124, 2014.