TABLE DES MATIÈRES

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 CONTEXTE DE L'ÉNERGIE ÉOLIENNE 4
1.1 Augmentation de la puissance installée 4
1.1.1 Prévisions des installations 4
1.1.2 Diminution du coût de l'énergie 5
1.2 Tendances dans la conception des éoliennes 6
1.2.1 Développement en mer 9
1.2.2 Utilisation de l'espace et proximité des zones urbaines 13
1.2.3 Logistique de démantèlement 15
1.2.4 Gestion des éoliennes en fin de vie 16

CHAPITRE 2 MATÉRIAUX COMPOSITES 17
2.1 Matériaux composites 17
2.1.1 Plastiques renforcés à fibres courtes 17
2.1.2 Matériaux composites à matrice thermoplastique 18
2.2 Matériaux composites dans la fabrication de pales d'éoliennes 18
2.3 Composites thermoplastiques par infusion liquide du monomère 20

CHAPITRE 3 GESTION DES MATIÈRES RÉSIDUELLES 23
3.1 Impacts environnementaux liées au recyclage des pales 23
3.1.1 Gestion des matières résiduelles 23
3.1.2 Stratégies de gestion des déchets 25
3.2 Analyses du cycle de vie des éoliennes 26
3.2.1 Analyse du cycle de vie des résines 28
3.2.2 Résidus du procédé de fabrication 29

CHAPITRE 4 LE RECYCLAGE DES POLYMÈRES 31
4.1 Stratégies de valorisation des polymères 31
4.1.1 Recyclage primaire et secondaire 32
4.1.2 Valorisation thermique 32
4.1.3 Rejet écocompatible 33
4.2 Filières de traitement du polyamide 6 33
4.2.1 Solvolyse 33
4.2.2 Dissolution 34
4.2.3 Hydrolyse 35
4.2.4 Ammonolyse et aminolyse 36
4.2.5 Glycolyse 36
4.2.6 Dépolymérisation par pyrolyse 37

4.3 Recyclage des matériaux composites 38
4.3.1 Recyclage des composites thermoplastiques 39
4.3.2 Recyclage des pales d'éoliennes en polyamide 6 41

CHAPITRE 5 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE 43
5.1 Définition des paramètres étudiés 43
5.2 Inventaire de cycle de vie : polyamide 6 et résine époxyde liquide 45
5.2.1 Eco indicator 99 45
5.3 Préparation de la matière première 46
5.3.1 Granulateur 48
5.3.2 Tamisage 49
5.3.3 Granulométrie 50
5.3.4 Séchage 50
5.4 Moulage des éprouvettes par injection 51
5.5 Essais de caractérisation 53
5.5.1 Mesure de la longueur des fibres 53
5.5.2 Mesure de l'épaisseur et de la largeur des éprouvettes 54
5.6 Analyse calorimétrique à compensation de puissance (DSC) 56
5.6.1 Détermination des températures et enthalpies de fusion 56
5.6.2 Mesure de l'état cristallin X_c 57
5.7 Essais de traction 59
5.8 Microscopie électronique à balayage (MEB) 60

CHAPITRE 6 RÉSULTATS 61
6.1 Distribution de la longueur des fibres 61
6.2 Enthalpies et températures de fusion et cristallisation 62
6.3 Caractérisation des propriétés mécaniques 65
6.3.1 Effet du type de résine 65
6.3.2 Effet du nombre de cycles 66
6.3.3 Effet de la dimension initiale des granulés 67
6.4 Fractographies au microscope électronique à balayage 68
6.5 Analyse du cycle de vie des résines 72
6.5.1 Méthode de la demande cumulée en énergie (CED) 73

CHAPITRE 7 DISCUSSION 76
7.1 Évolution de la longueur des fibres avec le nombre de cycles 76
7.2 Propriétés thermiques de du matériau recyclé 76
7.3 Variations de l'épaisseur des éprouvettes de traction 78
7.4 Comparaison des propriétés mécaniques avec des nylons 6 commerciaux 79
7.5 Effet du nombre de cycles sur le module d'élasticité 79
7.6 Analyse du cycle de vie des résines 80
7.6.1 Énergie provenant du soufre 82
7.6.2 Conclusion de l'écobilan 82

CONCLUSION 84

RECOMMANDATIONS 86
7.7 Poursuite du recyclage mécanique par broyage/injection 86
7.8 Moulage par compression de panneaux composites recyclés 86
7.9 Valorisation chimique 87
7.10 Caractérisation des effets environnementaux 88
7.11 Maintien des partenariats établis 88

ANNEXE I ANALYSE DIMENSIONNELLE DES ÉPROUVETTES 90

ANNEXE II COURBES CONTRAINTES-DÉFORMATION 92

BIBLIOGRAPHIE 95

LISTE DES TABLEAUX

Page

Tableau 1.1 Vitesses de vent des classes de Battelle à 10, 30 et 50 m 11

Tableau 1.2 Classes et hauteurs de rugosité z_0 12

Tableau 1.3 Occupation et rendement énergétique : production d'énergie 14

Tableau 3.1 Caractéristiques environnementales des nylons et des résines époxydes 29

Tableau 4.1 Résumé des procédés industriels de traitement chimiques et thermiques du polyamide 6 34

Tableau 5.1 Propriétés des résines polyamide 6 44

Tableau 5.2 Composition du matériau 44

Tableau 5.3 Longueur des fibres des SMC recyclés 49

Tableau 5.4 Quantité de matière tamisée 50

Tableau 5.5 Consignes de température nylon 6/verre 54

Tableau 5.6 Paramètres d'injection 54

Tableau 5.7 Procédure de DSC 56

Tableau 6.1 Distribution de la longueur des fibres 62

Tableau 6.2 Propriétés physiques du APA 6 broyé 64

Tableau 6.3 Propriétés physiques du APA 6 broyé 65

Tableau 6.4 Caractéristiques mécaniques des éprouvettes de traction 66

Tableau 7.1 Distribution de la longueur des fibres lors du recyclage du *Twintex* . 76

Tableau 7.2 Analyse dimensionnelle 78

Tableau 7.3 Propriétés mécaniques comparatives issues de la littérature 80

LISTE DES FIGURES

Page

Figure 1.1 Installations d'éoliennes 1992-2008 et projections 2009-2013 en Europe 5

Figure 1.2 Projection des coûts de l'énergie éolienne des projets en mer..... 6

Figure 1.3 Évolution de la dimension des éoliennes..... 7

Figure 1.4 Évolution de la masse des éoliennes par rapport au rayon du rotor pour les éoliennes commerciales de grande dimensions..... 9

Figure 1.5 Couche limite atmosphérique. 10

Figure 2.1 Structures des polymères. 19

Figure 3.1 Schématisation du système industriel idéal. 24

Figure 3.2 Étapes du cycle de vie d'une éolienne utilisées par Vestas. 27

Figure 3.3 Graphique d'aide à la sélection de matériaux basé sur l'énergie minimale nécessaire à la production. 29

Figure 4.1 Montage de pyrolyse du polyamide 6 en caprolactame. 38

Figure 4.2 Proportion des déchets en matériaux composites issues de l'industrie aéronautique..... 40

Figure 5.1 Préparation des plaques. 47

Figure 5.2 Granulateur Brabender. 48

Figure 5.3 Empilement de tamisage. 50

Figure 5.4 Séchage à l'étuve. 51

Figure 5.5 Presse d'injection horizontale. 52

Figure 5.6 Moule pour l'injection des éprouvettes standardisées..... 53

Figure 5.7 Éprouvettes injectées pour les essais de traction..... 53

Figure 5.8 Section d'une éprouvette ASTM type I. 55

Figure 5.9 Températures de fusion et de cristallisation. 58

Figure 5.10 Mesure des pics endothermiques et exothermiques. 58

Figure 6.1 Distribution des longueurs de fibres après le broyage du composite polyamide 6/fibres de verre. 61

Figure 6.2 Agrandissement au microscope des brins dans la matière première broyée après pyrolyse (6000 µm). 63

Figure 6.3 Thermogrammes de DSC de la matière première broyée. 64

Figure 6.4 Effet du nombre de cycles N sur le module d'élasticité E et sur la résistance en traction R_m 67

Figure 6.5 Fractographie au MEB des éprouvettes APA 6/fibres de verre selon le nombre de recyclages et la dimension initiale des particules broyées (×40). 69

Figure 6.6 Fractographie au MEB des éprouvettes HPA 6/fibres de verre selon le nombre de recyclages et la dimension initiale des particules broyées (×40). 70

Figure 6.7 Agrandissement au MEB des vides dans les éprouvettes APA 6 (×500).71

Figure 6.8 Agrandissement au MEB de la distribution inégale du renfort dans les éprouvettes (×500). 71

Figure 6.9 Agrandissement au MEB de l'alignement du renfort dans une éprouvette de HPA 6 ($l > 2$ mm). 72

Figure 7.1 Distribution de la longueur des fibres d'un matériau composite nylon 6-6 en fonction du nombre de cycles. 77

Figure 7.2 Module d'élasticité, E, en fonction du nombre de cycles d'injection, N. 81

Figure 7.5 Balcon luxueux en plastibois. 87

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ORGANISATIONS

ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, France
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
CanWEA	Association canadienne de l'énergie éolienne
CNRC	Conseil national de recherche du Canada
DPCS	*Design and Production of Composite Structures*
EWEA	Association européenne de l'énergie éolienne
GWEC	Conseil mondial de l'énergie éolienne
IMI	Institut des matériaux industriels
ISO	Organisation internationale de normalisation
NREL	*National Renewable Energy Laboratory*, États-Unis
STEPPE	Station expérimentale des projets pilotes en environnement
TU Delft	*Delft University of Technology*, Pays-Bas
WE@SEA	*Wind Energy at Sea*

CHIMIE ET SCIENCE DES MATÉRIAUX

DSC	analyse calorimétrique à compensation de puissance
MEB	microscope électronique à balayage
PCI	pouvoir calorique supérieur
PCS	pouvoir calorique inférieur

POLYMÈRES

APA 6	polyamide 6 de polyaddition anionique
CL	caprolactame
CVD	conception en vue du désassemblage
CVR	conception en vue du recyclage
DAM	sèche comme moulée (*Dry as molded*)
EP	résine époxyde
HPA 6	polyamide 6 de polycondensation
PA	polyamide, plastique polyamidique
PA 6	polyamide 6, nylon-6, polycaprolactame
PA 6-6	polyamide 6,6, Nylon, nylon-6,6, poly(hexaméthylène adipamidique)
PA 12	polyamide 12, nylon-12, polylaurolactame

Rapport-Gratuit.com

PBT	poly(téréphtalate de butylène)
PE	polyéthylène
PET	poly(téréphtalate d'éthylène)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PP	polypropylène
PS	polystyrène
PUR	polyuréthane
PVC	poly(chlorure de vinyle)
SBR	poly(styrène/butadiène)
TPC	composite thermoplastique
UP	polyester insaturé

ANALYSE DU CYCLE DE VIE

ACV	analyse du cycle de vie
CED	demande énergétique cumulée
GES	gaz à effet de serre
ICV	inventaire du cycle de vie

LISTE DES SYMBOLES

ÉNERGIE ÉOLIENNE

A	surface balayée par un rotor [m^2]
c	longueur de corde d'un profil [m]
C_P	coefficient de puissance d'une éolienne
E_{entree}	énergie nécessaire pour l'installation énergétique [TWh]
E_{sortie}	énergie fournie à vie par l'installation énergétique [TWh]
P	puissance disponible dans le vent [W]
R	rayon du rotor [m]
R_e	nombre de Reynolds
t	épaisseur de profil [m]
t/c	rapport épaisseur/corde d'un profil [%]
U	vitesse du vent [m/s]
$\bar{U}$	moyenne de la vitesse du vent [m/s]
$U(z)$	vitesse du vent à la hauteur du moyeu [m/s]
$U(z_{ref})$	vitesse du vent à la hauteur de mesure [m/s]
z	hauteur du moyeu [m]
z_{ref}	hauteur de mesure du vent [m]
z_0	hauteur de rugosité [m]
α	coefficient de cisaillement du vent
$\bar{\rho}$	densité moyenne annuelle de l'air sur le site [kg/m^3]

CHIMIE ET RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX

A	l'aire de la section d'une éprouvette [mm^2]
A	l'aire du pic d'un thermogramme de DSC [mm^2]
DOC	taux de conversion [%]
E	module d'élasticité ou de Young [GPa]
ΔH	variation d'enthalpie [J/g]
ΔH_c	enthalpie de cristallisation (exothermique) [J/g]
ΔH_m	enthalpie de fusion (endothermique) [J/g]
ΔH_S	enthalpie de fusion d'un échantillon parfaitement cristallin [J/g]
l	longueur de la fibre [mm]
l	longueur des granulés pour injection [mm]
l_c	longueur critique des fibres dans un composite à fibres courtes [mm]

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

m_f	masse de la fibre [g]
dQ/dt	flux thermique [J/g]
r	rayon de la fibre [mm]
R_m	résistance en traction [MPa]
T_{efc}	température finale extrapolée de la cristallisation [°C]
T_{efm}	température finale extrapolée de la fusion [°C]
T_{eic}	température initiale extrapolée de la cristallisation [°C]
T_{eim}	température initiale extrapolée de la fusion [°C]
T_{fc}	température finale de la cristallisation [°C]
T_{fm}	température finale de la fusion [°C]
T_g	température de transition vitreuse [°C]
T_{ic}	température initiale de la cristallisation [°C]
T_{im}	température initiale de la fusion [°C]
T_{pc}	température du pic de cristallisation [°C]
T_{pm}	température du pic de fusion [°C]
W_f	fraction massique de fibre [%]
X_c	mesure de l'état cristallin [%]
ϵ	déformation [%]
ϕ_f	fraction volumique de fibre dans un composite [%]
ϕ_m	fraction volumique de matrice dans un composite [%]

STATISTIQUES

CV	coefficient de variation [%]
s	écart-type
s^2	variance
$\bar{x}$	moyenne arithmétique

UNITÉS (SI)

a	année
°C	degré Celsius
d	jour
g	gramme
h	heure
Hz	hertz
J	joule

K	kelvin
kg	kilogramme
L	litre
m	mètre
min	minute
mol	mole
N	newton
Pa	pascal
rad	radian
s	seconde
t	tonne
V	volt
W	watt (J/s)

ÉNERGIE ET PUISSANCE

kW	kilowatt
MW	mégawatt
GW	gigawatt
kJ	kilojoule
GJ	gigajoule
MJ	mégajoule
Ws	wattseconde (1 J)
Wh	wattheure (3,6 kJ)
kWh	kilowattheure (3,6 MJ)
MWh	mégawattheure
TWh	térawattheure

.

INTRODUCTION

L'activité humaine génère des déchets et consomme de l'énergie. L'utilisation de l'énergie éolienne est une des solutions technologiques qui permet la génération électrique nécessaire à ses activités en se souciant de ne pas créer de pollution atmosphérique associée aux combustibles fossiles. Par contre, la fabrication des éoliennes nécessite l'utilisation de matières et d'énergie en grande quantité.

Les matériaux composites, faits de résines issues de l'industrie pétrochimique, servent notamment dans la fabrication des pales. Il est cohérent de s'inquiéter des impacts négatifs de la fabrication des éoliennes, car leur essor est principalement la conséquence de la volonté de diminuer les impacts environnementaux de l'utilisation d'énergie. Les résines dites *recyclables* s'inscrivent ainsi dans la fabrication des matériaux composites utilisés dans la fabrication des pales d'éoliennes. Les résines thermoplastiques utilisées en tant que matrice dans les matériaux composites en élaboration offrent donc une possibilité de recyclage que n'offrent pas les matériaux composites traditionnels. Plusieurs recherches ont été menées afin d'identifier des solutions plus respectueuses de l'environnement, donc cohérentes avec le principe d'énergie propre associé à l'énergie éolienne.

Cette étude traite d'un procédé de recyclage mécanique par broyage/injection d'un matériau composite à matrice polyamide 6 renforcé de fibres de verre. La faisabilité de ce recyclage secondaire (qui ne permet pas d'obtenir les mêmes qualités que le matériau initial) dépendra des propriétés après son recyclage comparativement à des polymères renforcés en vente sur le marché.

Le premier chapitre met en contexte les tendances qui définissent la taille et l'emplacement des éoliennes. Quelques notions théoriques sur la production d'énergie éolienne permettront de distinguer les tendances en ce domaine. Les prévisions d'installations d'éoliennes sont aussi présentées pour les années 2009–2013. La quantité de matériaux composites nécessaire à la fabrication des pales pourra ainsi être estimée. Finalement,

le facteur de la proximité des zones urbaines sera abordée afin de mettre en contexte l'endroit où se situe le flux de matière à recycler en fin de vie.

Le second chapitre survole le domaine des matériaux composites et des matrices thermoplastiques utilisés dans le domaine de l'énergie éolienne. Le chapitre suivant synthétise la gestion des matières résiduelles et particulièrement le cas des polymères et des matériaux composites. Les différents modèles de représentation du recyclage des polymères seront présentés. En parallèle à ce chapitre, une analyse du cycle de vie des résines polyamides et époxydes est présentée. Ces dernières (époxys) sont utilisées massivement dans la fabrication des pales d'éoliennes et la technologie d'infusion sous vide de composites à matrice polyamide 6 cherche à les remplacer. Le chapitre 3 situe ce travail à la rencontre de plusieurs domaines distincts en traitant le recyclage des polymères. Étant donné la relative nouveauté des matériaux composites thermoplastiques, les études sur le recyclage des matériaux composites traitent généralement les thermodurcissables alors que celles sur les polyamides (nylons) traitent du recyclage des textiles (les tapis en autres). Les techniques de recyclage de ces flux seront présentés et discutés.

La méthode de recyclage mécanique par injection d'un thermoplastique renforcé qui a été retenu afin de souligner la recyclabilité du matériau composite est soulignée au chapitre 5, méthodologie. Puisque le matériau composite initial contient une forte proportion de verre, il sera dilué avec différentes résines afin de faciliter la mise en forme. L'effet de l'ajout des résines de dilution sera étudié ainsi que l'effet de la taille des granulés du matériau composite broyé. Les 4 familles de matériaux ainsi obtenus seront recyclées à 2 reprises afin de caractériser le comportement évolutif relativement au recyclage mécanique par broyage/injection. Le recyclage du matériau a été fait dans les laboratoires de l'Institut des matériaux industriels du Centre national de recherche du Canada à Boucherville.

Le chapitre 6 relate des essais de caractérisation faits dans les laboratoires de Génie mécanique à l'École de technologie supérieure. Tout d'abord, la distribution de la longueur

de fibres et les propriétés de la matrice de la matière première broyée sont étudiées. L'analyse dimensionnelle des éprouvettes sert à vérifier si le moule est rempli de la même manière pour tous les types de matériau utilisés et pour calculer l'aire de la section de test pour les calculs de contrainte. La norme ASTM D 638 est appliquée dans le déroulement des essais de traction. Finalement, les faciès de rupture des éprouvettes sont observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Finalement, l'auteur porte des recommandations, qui sont en fait des suggestions pour des travaux futurs dans la poursuite de l'étude du recyclage des pales d'éoliennes matériaux composites polyamide 6/verre.

CHAPITRE 1

CONTEXTE DE L'ÉNERGIE ÉOLIENNE

L'objectif de ce chapitre est d'estimer l'ordre de grandeur de la quantité de matériaux composites impliquée dans la fabrication des pales et qui devra éventuellement être traitée en fin de vie utile. Ceci sera fait à l'aide de rappels théoriques sur la production d'énergie éolienne et sur les principaux facteurs qui font en sorte que les éoliennes sont de plus en plus grandes.

1.1 Augmentation de la puissance installée

L'industrie de l'énergie éolienne est en pleine croissance depuis quelques années, et tend à le rester encore pour plusieurs années selon les prévisions de différents organismes qui scrutent l'évolution de ce marché à l'échelle du globe [7, 65, 74]. Ainsi, l'Europe a déjà atteint une capacité éolienne installée de plus de 65 946 MW — près du double des 37 230 MW que fournit Hydro-Québec dans son ensemble [37] — tandis que 27 542 MW sont installés en Amérique du Nord dont 2 372 au Canada.

1.1.1 Prévisions des installations

Selon le *Conseil mondial de l'énergie éolienne* (GWEC), l'Europe et l'Amérique du Nord installeront respectivement une puissance de 52 000 MW et 55 000 MW d'ici 2013 [65]. L'*Association canadienne de l'énergie éolienne* (CanWEA) prédisait que la puissance installée au Canada devrait passer de 1251 MW en 2006 à 8000 MW en 2015, et que la moitié de cette capacité devrait se retrouver au Québec. La figure 1.1 illustre les installations actuelles depuis 1992 et les prévisions d'installations d'éoliennes en Europe d'ici 2013. Les prédictions faites ces dernières années ont jusqu'à maintenant toujours été dépassées. Le marché de l'énergie éolienne européen est donc en pleine expansion, mais atteint sa vitesse de pointe. Selon l'étude de marché du GWEC, la quantité d'énergie éolienne installée en 2013 sera le double de celle installée en 2008 sur l'échelle du globe

où la croissance est particulièrement rapide en Chine. Ces informations peuvent servir à modéliser la quantité de matière à recycler et à situer les usines de recyclage le cas échéant.

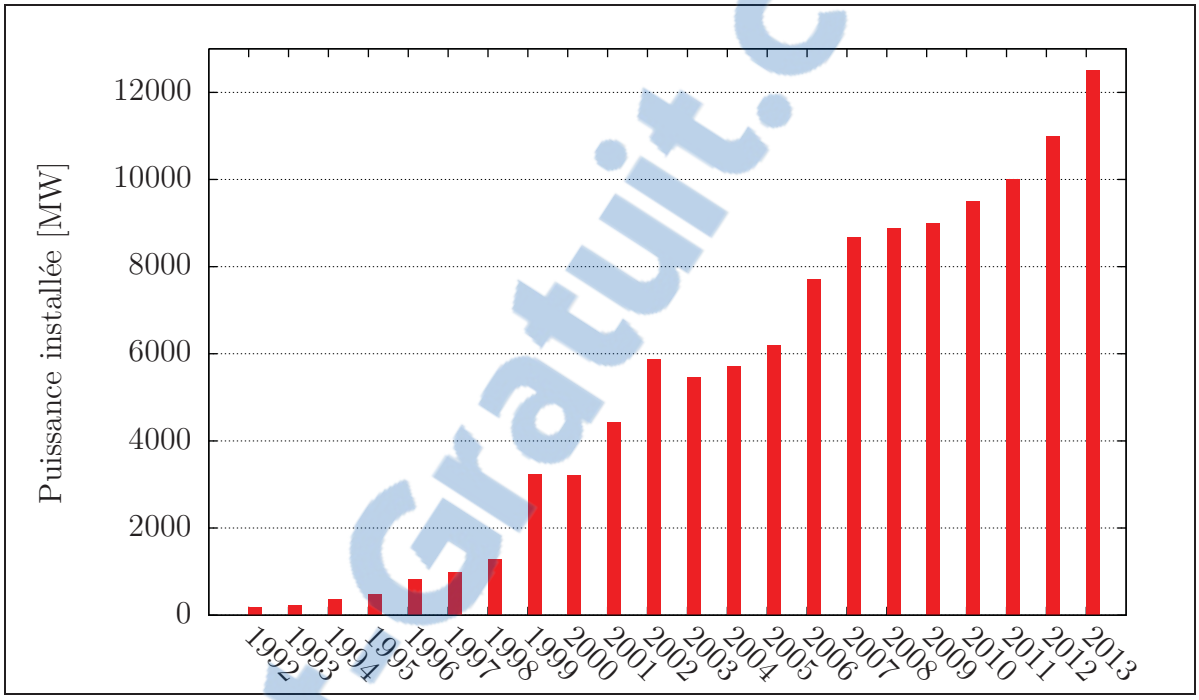


Figure 1.1 Installations d'éoliennes 1992-2008 et projections 2009-2013 en Europe .
Adaptée de Pullen (2007, p. 8) et Pullen (2009, p. 15)

1.1.2 Diminution du coût de l'énergie

Le marché de l'énergie éolienne est mu par plusieurs facteurs. Les coûts de l'énergie éolienne diminuent d'année en année de façon à ce qu'aujourd'hui les parcs éoliens concurrencent les autres types de projets de construction de centrales électriques. La figure 1.2 montre l'évolution dans les prochaines années du coût de l'énergie éolienne issue des installations en mer bénéficiant de vents de classe 6[1] [52].

La diminution du coût de l'énergie éolienne n'est pas étrangère aux initiatives gouvernementales sous forme d'incitatifs de développement des marchés et d'objectifs nationaux

[1] Les vents de classe 6, selon l'échelle de Battelle, correspondent à des vents de 8,0 – 8,8 m/s à une hauteur de 50 m, voir le tableau 1.1.

Rapport-Gratuit.com

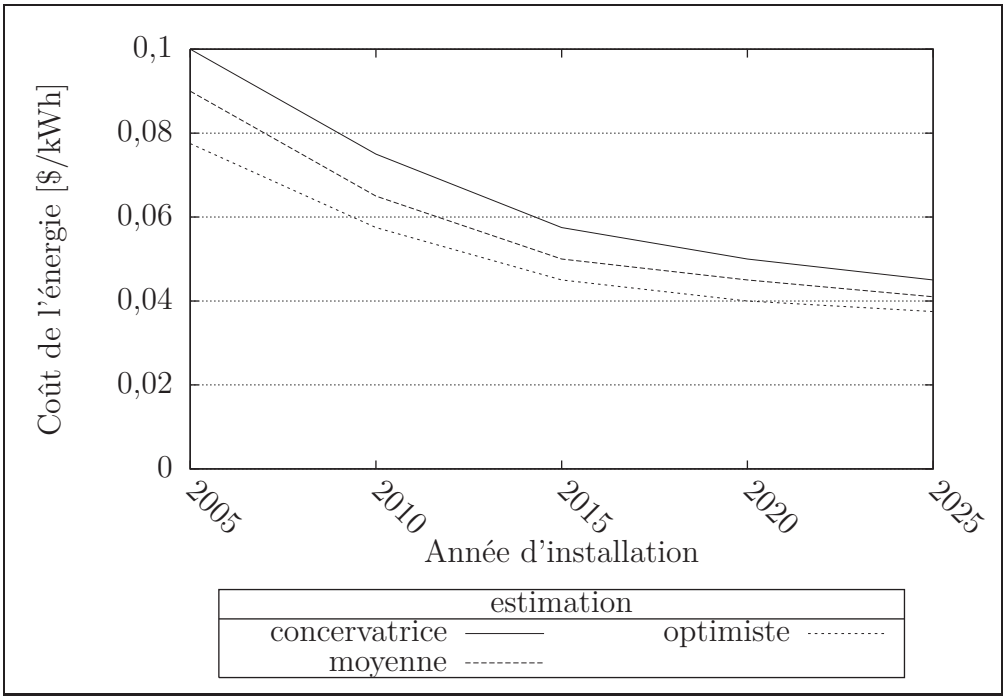


Figure 1.2 Projection des coûts de l'énergie éolienne des projets en mer.
Adaptée de Musial (2004)

et internationaux, comme le protocole de Kyoto [24]. Les gouvernements s'engagent de plus en plus à favoriser cette filière énergétique en subventionnant les projets éoliens par des politiques guidées par un fort appui du public [24]. Les associations représentant le secteur de l'énergie éolienne et les organisations pour la protection de la biodiversité et de l'environnement (GWEC et Greenpeace) proposent ainsi un plan global nommé *Wind Force 12* selon lequel 12 % de l'énergie produite en 2020 proviendrait de l'énergie éolienne [6].

1.2 Tendances dans la conception des éoliennes

Telle qu'illustrée à la figure 1.3, l'augmentation de la puissance des éoliennes passe par l'accroissement du diamètre des rotors permettant des économies d'échelle. Un plafond de la croissance de la taille des éoliennes sera vraisemblablement atteint étant données les limites des propriétés des matériaux.

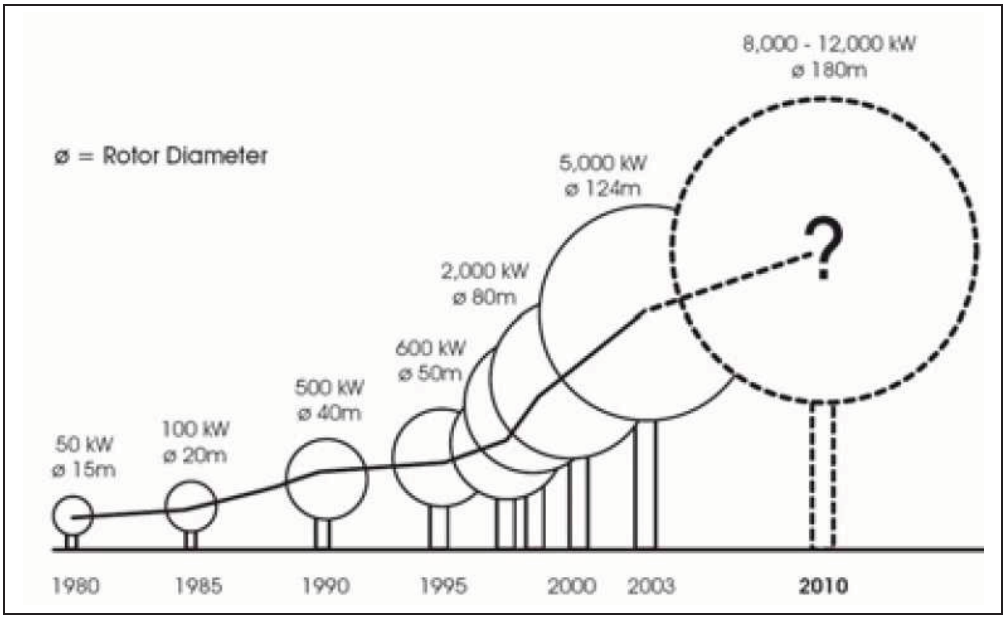


Figure 1.3 Évolution de la dimension des éoliennes.
Tirée de SATIE (2005, p. 1)

La densité de puissance P/A [W/m^2] disponible dans le vent peut être calculée à partir de l'équation 1.1 où $\bar{\rho}$ est la densité moyenne de l'air [kg/m^3], U est la vitesse du vent [m/s] et A la surface balayée [m^2]. Ceci correspond à l'énergie cinétique par unité de temps du vent pour une surface donnée.

$$\frac{P}{A} = \frac{1}{2}\bar{\rho}U^3 \tag{1.1}$$

L'équation de la surface balayée 1.2 permet de constater que la puissance que peut théoriquement capter une éolienne est proportionnelle au carré du rayon du rotor R, donc de la longueur des pales de l'éolienne.

$$A = \pi R^2 \tag{1.2}$$

La ressource disponible est caractérisée par capacité d'une éolienne à capter l'énergie du vent. Cette capacité se nomme le coefficient de puissance C_P et s'exprime par l'équation

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

1.3.

$$C_P = \frac{P}{\frac{1}{2}\bar{\rho}U^3 A} \tag{1.3}$$

Ainsi, une éolienne ne peut capter qu'une partie de l'énergie cinétique disponible dans le vent et $C_P < 1$.

L'étude des modèles disponibles sur le marché, tel que l'illustre la figure 1.4, montre que pour les éoliennes commerciales de grandes dimensions avec pales en fibres de verre, la masse des pales évolue proportionnellement au rayon du rotor à la puissance 2,3 ($R^{2,3}$). Cette augmentation de masse avec le rayon plus faible que la progression en R^3 théorique [47, 84, 29].

Cette atténuation de la croissance de la masse par rapport au rayon du rotor est née de différents compromis lors de la conception des pales en fibres de verre. L'évolution est rapide et dépend des besoins précis de conception [29].

Puisque la masse des pales évolue plus rapidement avec le rayon ($\approx R^{2,3}$) que l'énergie capturée (R^2, voir équation 1.2), il est inévitable de faire appel à des matériaux encore plus légers, comme la fibre de carbone [47], et d'automatiser davantage les procédés de fabrication [29]. Les pales les plus récentes pour la *Vestas V90* et *DeWind 40* sont déjà en fibres de carbone et font appel à des procédés de pointe issues de l'aéronautique comme l'utilisation de préimprégnés. Ainsi, une meilleure consistance dans le laminé, une amélioration dans l'alignement des fibres, une plus grande fraction volumique de fibre ϕ_f et une réduction des matériaux non structurels accentuent davantage cette tendance.

Par ailleurs, à surface balayée égale, il vaut mieux une grande éolienne que plusieurs petites. Des économies d'échelle substantielles sont donc envisageables avec la construction d'éoliennes de grande taille. D'autant plus si elles sont installées en mer là où la vitesse du vent est accrue pour une même hauteur de tour comme il est expliqué dans la section suivante.

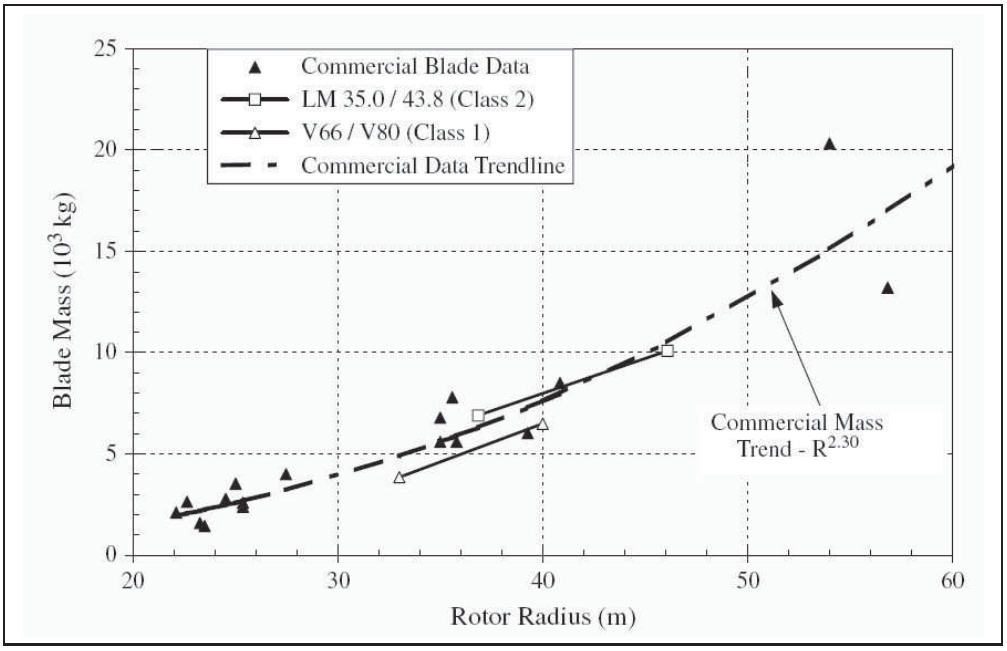


Figure 1.4 Évolution de la masse des éoliennes par rapport au rayon du rotor pour les éoliennes commerciales de grande dimensions.
Tirée de Veers *et al.* (2003, p. 247) et de Griffin (2004, p. 15)

1.2.1 Développement en mer

Les installations marines nécessitent plus de ressources que les installations terrestres, mais le vent bénéficie d'une rugosité z_0 plus faible que sur terre, ce qui augmente de beaucoup la production énergétique. C'est une technologie coûteuse, quoique rentable, comparativement à des parcs éoliens sur terre. Ainsi, davantage de projets éoliens en mer voient le jour, bénéficiant de meilleurs rendements de vent.

La couche limite atmosphérique se compose de trois parties : la sous-couche rugueuse, la couche limite de surface et la couche d'Ekman tel que l'illustre la figure 1.5. Le profil de vitesse du vent dans la couche limite atmosphérique est tel que la vitesse du vent n'est pas constante selon l'altitude, mais augmente avec celle-ci. Ainsi, pour de grandes éoliennes, la vitesse de vent perçue par une pale située dans le bas du rotor est considérablement inférieure à celle perçue par une pale située au-dessus du moyeu.

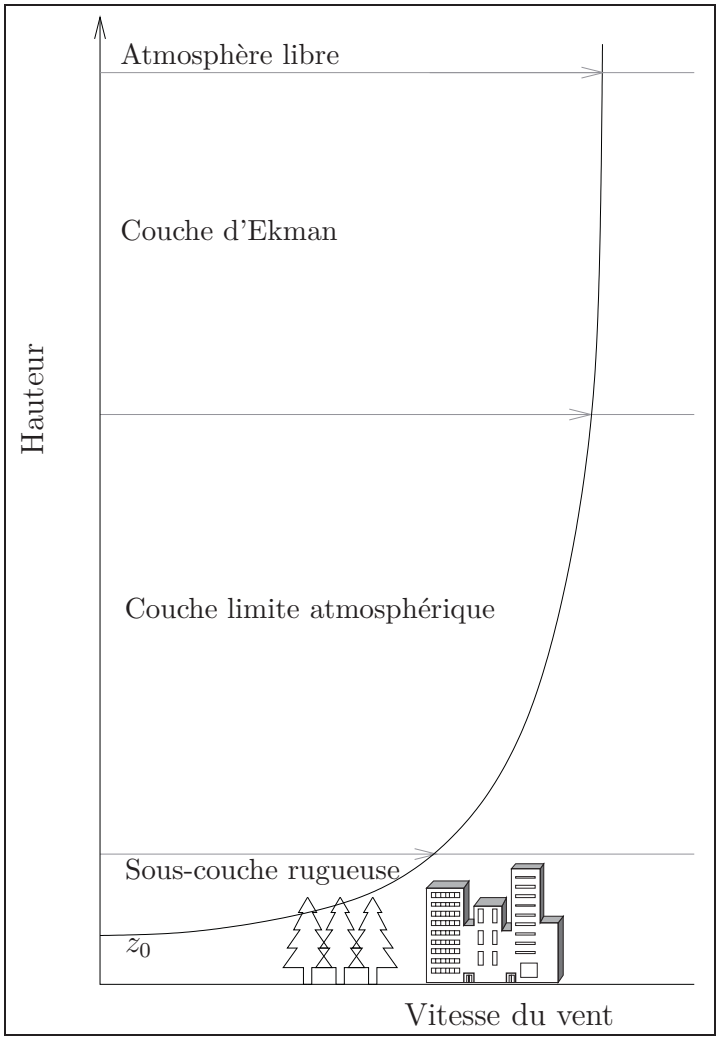


Figure 1.5 Couche limite atmosphérique.
Adaptée de Masson (2005)

C'est à l'altitude de la couche limite de surface que sont les rotors des éoliennes. Augmenter la hauteur des tours diminue l'effet des contraintes visqueuses crées par la surface terrestre [48]. Le tableau 1.1 donne les vitesses de vent correspondant aux classes de Battelle pour une hauteur de 30 m, 40 m et 50 m par rapport au sol. Ainsi, pour un endroit donné, une classe de Battelle y est associée et plus le rotor est haut, plus les vitesses de vent sont importantes.

La courbe représentée à la figure 1.5 correspond à l'évolution du profil de la vitesse du vent dans la couche limite. L'équation empirique 1.4 permet de déterminer le coefficient

Tableau 1.1 Vitesses de vent des classes de Battelle à 10, 30 et 50 m
Adapté de Manwell (2004, p. 64)

Classe	**vitesse de vent à 10 m [m/s]**	**vitesse de vent à 30 m [m/s]**	**vitesse de vent à 50 m [m/s]**
1	3,5–4,4	4,1–5,1	4,4–5,5
2	4,4–5,0	5,1–5,9	5,5–6,3
3	5,0–5,6	5,9–6,5	6,3–7,0
4	5,6–6,0	6,5–7,0	7,0–7,5
5	6,0–6,4	7,0–7,4	7,5–8,0
6	6,4–7,0	7,4–8,2	8,0–8,8
7	7,0–9,5	8,2–11,1	8,8–11,9

de cisaillement adimensionnel α à partir de la hauteur de rugosité z_0.

$$\alpha = 0,096 \cdot \log_{10} z_0 + 0,016(\log_{10} z_0)^2 + 0,24 \tag{1.4}$$

Ce coefficient permet alors l'utilisation de l'approximation simplifiée de l'évolution du profil de vitesse $U(z)$ avec l'élévation [48].

$$U(z) = U(z_{ref})(z/z_{ref})^{\alpha} \tag{1.5}$$

Où z est la hauteur du moyeu et z_{ref} est la hauteur à laquelle les mesures de vent sont prises. $U(z)$ et $U(z_{ref})$ sont, respectivement, les vitesses du vent à la hauteur du moyeu et celle au point de mesure. D'autres méthodes d'approximation de l'évolution du profil de vitesse existent. La hauteur de rugosité du sol z_0 et la hauteur du moyeu z jouent un rôle important dans la vitesse $U(z)$ perçue par ce dernier relativement à la vitesse moyenne mesurée $\bar{U}$ à un endroit donné [46].

L'énergie que peut capter une éolienne dépend fortement de la hauteur de la sous-couche rugueuse. Les éoliennes sont installées en mer pour profiter d'une faible hauteur de la sous-couche rugueuse. Les irrégularités du sol sont assimilées à une hauteur de rugosité z_0. En effet, comme le montre le tableau 1.2, la hauteur de rugosité sur un plan d'eau

est de beaucoup inférieure à celle du sol, même dans les cas d'un terrain complètement dégagé.

Tableau 1.2 Classes et hauteurs de rugosité z_0
Adapté de Masson (2005, p. 10)

Classe de rugosité	z_0 **[m]**	**Type de paysage**
0	0,0002	Surface d'eau.
0,5	0,0024	Terrain complètement dégagé avec surface lisse.
1,0	0,03	Terrain agricole dégagé avec très peu de constructions.
1,5	0,055	Terrain agricole avec des constructions et des haies à 1 250 m.
2,0	0,1	Terrain agricole avec des constructions et des haies à 500 m.
2,5	0,2	Terrain agricole avec beaucoup de constructions et arbrisseaux.
3,0	0,4	Villages, petites villes, terrain accidenté.
3,5	0,8	Grandes villes avec de hauts immeubles.
4,0	1,6	Très grandes villes avec gratte-ciel.

Aujourd'hui, un parc éolien marin typique est situé dans la mer du Nord, comporte 30 éoliennes de 3 MW de capacité chacune, occupe 10 km^2 et produit annuellement environ 300 MWh d'électricité. La compagnie Vestas, qui domine à l'heure actuelle ce marché [15], utilise le principe des pilotis enfoncés dans le fond marin d'eaux peu profondes pour installer ses machines. Ce type d'installation nécessite justement des zones où le niveau marin est de l'ordre de 0 à 30 m de profondeur.

La mer du Nord près des côtes comporte de nombreux récifs, et la mer Baltique est relativement peu profonde et sans marée, d'où l'intérêt d'y construire ce type d'installation, d'autant plus que les centres de recherche et les chefs de fil mondiaux de l'éolien sont établis dans les pays limitrophes. Cependant, ces eaux peu profondes près des côtes sont certainement limitées sur la planète : par exemple, aux États-Unis, le NREL se concentre sur le concept d'éoliennes flottantes loin des côtes [52]. Les pressions les plus importantes pour la construction de parcs éoliens dans les zones côtières viennent du fait que ces zones sont près des populations, donc des demandes électriques importantes.

Du même coup, cela est un avantage du point de vue du recyclage, car les installations pourront être situées à proximité des parcs. C'est-à-dire que lors de la mise à neuf d'un parc ou si le nombre de pales d'éoliennes à démanteler le justifie, le déchiquetage sur place éviterait le transport des pales. Le problème du transport de pales en fin de vie serait ainsi éliminé.

L'évolution du marché de l'énergie fait en sorte que plus en plus d'aérogénérateurs sont fabriqués et mis en service. L'Europe est avancée dans le domaine alors que l'Amérique du Nord compte rattraper le terrain perdu. Toute cette entreprise est justifiée par la considération grandissante envers les changements climatiques. La construction de grands barrages hydroélectriques requiert une quantité très importante de matériaux et nécessite surtout des conditions spécifiques. De la même manière, la construction d'éoliennes nécessite du béton, de l'acier et des matériaux composites. La fabrication des pales fait appel aux matériaux composites pour leur légèreté et leur résistance malgré le fait que ce soient des matières non recyclables et polluantes. Il y aura donc une quantité appréciable de matériaux composites à traiter en fin de vie utile.

Les plus grandes pales commerciales présentement sur le marché sont celles d'une éolienne de 5 MW ayant un diamètre de 126 m. Elles mesurent 61,5 m et elles pèsent chacune un peu moins de 18 t. Les parcs éoliens proposés dans la mer du Nord étant de l'ordre du gigawatt, il faudrait donc deux cents de ces éoliennes tripales afin de constituer un parc de 1 GW. Dix mille huit cents tonnes de matériaux seront nécessaires uniquement pour la fabrication des pales d'un parc éolien de 1 GW [28].

1.2.2 Utilisation de l'espace et proximité des zones urbaines

Même si l'évolution de la technologie tend à la réduire, l'empreinte des éoliennes sur le territoire est considérable. Elle reste cependant faible en comparaison de celle des grands barrages. En effet, l'énergie hydroélectrique nécessite 152 km^2/TWh dans le cas des barrages, seulement 1 km^2/TWh dans le cas des centrales au fil de l'eau, alors que l'énergie éolienne requiert 72 km^2/TWh. À titre de comparaison, le charbon utilise 4 km^2/TWh et

l'énergie nucléaire 0,5 km^2/TWh^2. Ces valeurs tirées de Gagnon *et al.* [26] sont résumées dans le tableau 1.3. À la lumière de ces données, les procédés de génération d'électricité qui ont le meilleur rendement énergétique sont les barrages hydroélectriques et les centrales au fil de l'eau suivies de l'énergie éolienne.

Tableau 1.3 Occupation et rendement énergétique : production d'énergie
Adapté de Gagnon (2002)

Technologie	**Rendement** E_{sortie}/E_{entree}	**Occupation** km^2/TWh	**Émissions de** CO_2 $kt_{eq}CO_2/TWh$
barrage hydroélectrique	205	152	15
centrale a fil de l'eau	267	1	2
thermique au charbon	7	4	1050
nucléaire	16	0,5	15
énergie éolienne	80	72	9
biomasse	5	533–2200	118

Le continent européen étant densément peuplé, il est inévitable que l'installation des éoliennes se fasse à proximité des zones urbaines. D'ailleurs, les parcs éoliens en mer sont principalement installés à proximité des côtes non loin des grandes villes. Le parc du Kentish Flats est effectivement situé près de Londres dans l'estuaire peu profond de la Tamise. Ce dernier, quoique situé à seulement 60 km de Londres, fournit en électricité la moitié des habitations du district de Canterbury dans le comté de Kent. Le parc éolien situé dans l'estuaire du Mersey près de Liverpool est quant à lui aussi à proximité d'une zone très densément peuplée. L'emplacement des parcs doit également tenir compte des nombreux traversiers qui relient le continent européen avec les pays scandinaves par la mer du Nord et la mer baltique.

La proximité aux côtes des installations en eau peu profonde est un avantage économique et environnemental, mais aussi un inconvénient visuel. L'étude de la faisabilité des parcs éoliens marins aux États-Unis est motivée par la difficulté de transporter l'électricité à partir des grands champs éoliens terrestres en zones peu peuplées vers les grands centres

[2] Dans le contexte d'une ACV, le calcul de l'occupation prend en compte de toutes les étapes du cycle de vie, donc, par exemple, de l'espace nécessaire à l'extraction des ressources à celle qui servira à l'enfouissement des cendres d'incinération des pales le cas échéant.

urbains. En installant des éoliennes près des côtes, il sera plus simple d'acheminer l'énergie directement dans les centres urbains [52]. La taille importante des éoliennes oblige, en quelque sorte, la proximité des usines et de l'endroit où les parcs éoliens seront installés. Cela aura donc pour effet de réduire également l'énergie utilisée et la pollution engendrée par transport de ces équipements. Il n'est cependant pas toujours justifié de construire une nouvelle usine, la localisation de ces dernières doit donc se faire selon une planification à long terme à partir des prévisions du marché et des zones à potentiel élevé à proximité des centres de grande consommation d'électricité. Il en sera de même dans le cas de l'installation des usines de recyclage des pales d'éolienne.

1.2.3 Logistique de démantèlement

Le recyclage des pales est un défi technique pour différentes raisons. Le marché entier des composites est confronté au fait qu'il consiste à fabriquer des produits polluants afin d'obtenir des propriétés mécaniques à de faibles poids. La croissance importante de l'éolien oblige les gouvernements à imposer des contraintes de recyclabilité des pales.

D'un point de vue industriel, la logistique de démantèlement des éoliennes et son intégration dans le processus de conception sont davantage considérés. Ainsi, de grands industriels européens de l'éolien et du recyclage, comme LM Glasfiber, Vestas et H.J. Hansen ont participé à un projet de recyclage de composites thermodurcissables afin d'identifier les techniques les plus prometteuses en réponse à l'enfouissement de grandes quantités de pales [70]. Cette étude conclut à l'utilisation du composite comme remplacement de fibres de verre vierges pour renforcer du béton. Malheureusement, la rentabilité de l'opération n'est pas assurée en raison des coûts de transport et de transformation.

À cet effet, la Gaspésie étant loin des grands centres, la position du Québec au point de vue de l'éolien nécessite premièrement un renforcement des lignes de distribution d'électricité [24] et la mise sur pieds d'installations de démantèlement des éoliennes, peut-être dans les installations qui servent aujourd'hui à les fabriquer.

Rapport-Gratuit.com

1.2.4 Gestion des éoliennes en fin de vie

La durée de vie des éoliennes est généralement limitée à une vingtaine d'années. Cela est principalement dû à la durée de vie limitée des pales causée par la fatigue des matériaux composites dont elles sont constituées. L'évolution rapide de la technologie rend également les éoliennes désuètes après une telle période, justifiant ainsi leur démantèlement plutôt que d'envisager de prolonger leur vie utile. La problématique environnementale liée à la gestion en fin de vie des pales a été définie lors d'un remue-méninges lors d'une table ronde d'experts par le Risø National Laboratory, au Danemark. La gestion des pales est décrite comme ayant des « *effets nocifs importants sur l'environnement* » [20], et la façon de traiter les pales en fin de vie comme étant *très incertaine*. Le résultat principal de cette étude est que les spécialistes s'entendent pour dire qu'ils ne connaissent pas précisément les impacts environnementaux liés au démantèlement et au recyclage des éoliennes : « *Removal and recycling phase is a "blind spot" of environmental impacts analyses.* » [20]

Il n'y avait effectivement pas, lors de cette étude, de technique commerciale disponible pour le recyclage des pales d'éoliennes. Cette étude estime également à 300 000 t la quantité de pales à démanteler annuellement en Europe pour la période 2020-2040, quantité suffisante pour faire fonctionner des usines de recyclage des matériaux composites [20].

Toutes les analyses du cycle de vie des éoliennes consultées s'entendent pour dire que l'énergie se récupère lors de l'étape de démantèlement et d'élimination des pales. Le plastique des pales est brûlé avec récupération d'énergie et le métal est recyclé. L'incinération des polymères n'est pas sans effet nocif sur l'environnement, et toutes les sociétés n'utilisent pas cette méthode de valorisation.

CHAPITRE 2

MATÉRIAUX COMPOSITES

2.1 Matériaux composites

Au sens large, les matériaux composites incluent « tous les corps constitués de composants macroscopiquement hétérogènes » [87]. Le cas le plus commun consiste de « matériaux composés d'une matrice organique renforcée par des fibres continues ou coupées longues (>1 cm) » [87]. Cette définition convient autant aux matériaux composites à matrice thermoplastique qu'aux matériaux composites, plus classiques, à matrice thermodurcissable.

Les fibres peuvent être de nature minérale ou organique, par exemple le cas respectif des fibres de verre et de carbone. Quoique ces deux types de fibres puissent entrer dans la fabrication de pales d'éoliennes, la fibre de verre est beaucoup plus utilisée. Les matériaux composites utilisés dans la fabrication de pales d'éoliennes se situent dans une catégorie entre la haute performance et la grande diffusion. Pour des raisons de coûts et d'investissement, la fabrication de pièces de grande taille oblige l'utilisation de composites à grande diffusion. La fibre de carbone, longtemps réservée à la fabrication de matériel aéronautique à cause de son coût élevé, tend à être de plus en plus utilisée dans la fabrication de pales de grandes dimensions [30, 29, 47, 84]. Cette tendance reste la même pour les pales à matrice tant thermoplastique que thermodurcissable.

2.1.1 Plastiques renforcés à fibres courtes

Les matériaux composites à matrice thermoplastique fabriqués par injection sont appelés plastiques renforcés et peuvent contenir jusqu'à environ 30 % massique de fibres de verre courtes. Le groupe Lavergne à Anjou commercialise différents mélanges de polyamide 6 renforcé de fibres de verre à 30 ou 33 % sous forme de granulés pour les transformateurs de matières plastiques par injection [31, 32]. Ces produits sont commercialisés sous la

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

marque de commerce Vylon. Selon les fiches de données techniques, ils se retrouvent typiquement employés dans la fabrication de bases de mobilier de bureau, de chariots de magasinage, ainsi que dans des engrenages, des poignées, des relais et des pédales [31].

2.1.2 Matériaux composites à matrice thermoplastique

Des matériaux comme le Azdel et le Twintex, à base de résines thermoplastiques, sont apparus sur le marché afin de proposer des solutions permettant le recyclage. Ces produits sont utilisés de façon marginale puisqu'ils sont vendus sous forme de produits semi-finis pour le thermoformage. Les matériaux recyclables envisagés dans le cas des pales d'éoliennes, le Nylon [16, 39, 80, 81, 82, 83] et la résine PBT [12, 51] s'adaptent aux procédés de mise en forme similaires à ceux utilisés pour les résines thermodurcissables sous forme liquide. Il sera donc beaucoup plus facile d'adapter des installations et le savoir-faire des fabricants que dans le cas des produits semi-finis. Il est toutefois encore possible de se demander si le fait d'utiliser des résines recyclables fait en sorte que les pales en fin de vie seront effectivement recyclées.

2.2 Matériaux composites dans la fabrication de pales d'éoliennes

Les matériaux habituellement utilisés dans la fabrication de pales d'éoliennes sont des matériaux composites à matrice thermodurcissable renforcée de fibres de verre. Les matrices les plus courantes sont la résine polyester insaturée (UP) et la résine époxyde (EP). Les procédés de mise en forme varient d'un constructeur à l'autre ce qui fait en sorte que le format sous lequel est vendu le matériel varie aussi (préimprégné, infusion, moulage contact, etc.).

Les résines thermodurcissables et thermoplastiques se distinguent par la présence de réticulations entre les chaînes macromoléculaires dans le cas des résines thermodurcissables. Ces réticulations ont pour effet de donner au matériau des propriétés mécaniques importantes, mais aussi de rendre irréversible la mise en forme des pièces, elles sont représentées à la figure 2.1 (b). À l'instar des réticulations dans les thermodurcissables, les résines ther-

moplastiques semi-cristallines, comme les polyamides, ont d'excellentes propriétés grâce à leurs réseaux cristallins illustrés à la figure 2.1 (a).

Il est impossible de refondre une résine thermodurcissable une fois qu'elle est polymérisée, d'où les difficultés de recyclage. Les résines thermoplastiques, n'ayant pas ces réticulations, peuvent être refondues plusieurs fois avant de perdre leurs propriétés. En effet, les refontes successives dégradent la résine par scissions des chaînes macromoléculaires et par la présence de réticulations. Les résines thermoplastiques sont polymérisées chez le

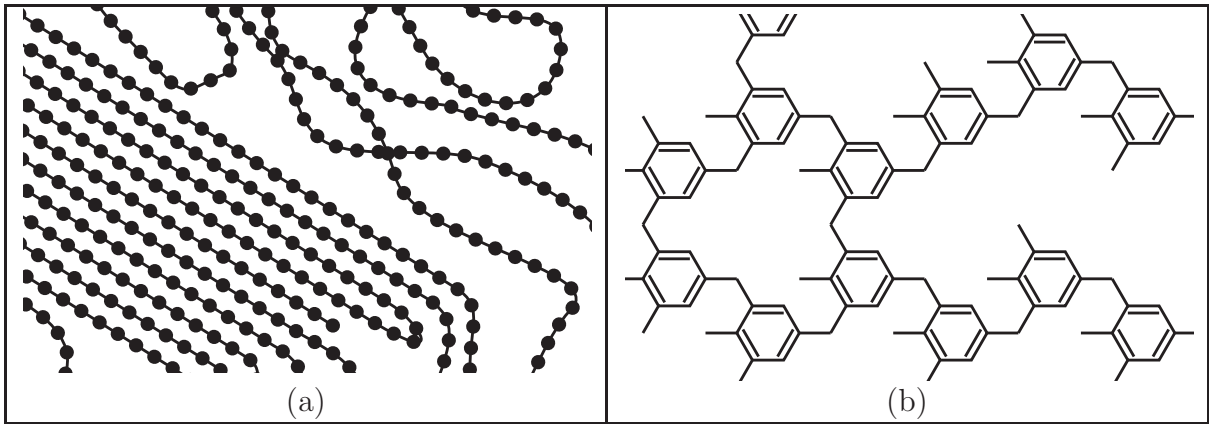


Figure 2.1 Structures des polymères.
(a) Réseau semi-cristallin des thermoplastiques et
(b) réticulations des thermodurcissables.
Tirées de Geoffrion (2007, p. 1–2)

fournisseur de matière première et vendues aux transformateurs sous forme de granulés. De nouveaux procédés, détaillés dans la section suivante, permettent de mettre en forme des thermoplastiques à l'aide de procédés analogues aux procédés de mise en forme des composites thermodurcissables à fibres continues. Le transformateur achète alors directement le monomère et procède lui-même à la synthèse du polymère par infusion liquide du monomère réactif dans la fibre placée préalablement dans le moule. Ces procédés nécessitent peu d'investissements comparativement à l'achat de presse d'injection des thermoplastiques. Dans le cas de grandes structures, de telles presses sont inimaginables.

2.3 Composites thermoplastiques par infusion liquide du monomère

Les critères environnementaux font désormais partie intégrante des projets de développement en ingénierie, et ce, dès les premières étapes. Le développement de nouvelles technologies destinées à l'industrie éolienne ne fait pas exception à cette réalité. C'est le cas du développement de pales en matériaux composites thermoplastiques recyclables contrairement aux matériaux composites traditionnels. La disposition par enfouissement des pales en fin de vie contraste avec l'image écologique de l'énergie éolienne.

La croissance de la taille des éoliennes sur le marché force les constructeurs à adapter les matériaux et les procédés de façon à rapprocher les propriétés obtenues de ceux des matériaux haute performance. C'est donc d'un compromis coût/performance que sont nés les procédés utilisés dans le domaine de l'éolien. Le procédé *Reinforced Reaction Injection Moulding* (RRIM), nouveau au début des années 1980, permet la mise en forme de pièces à base de résines élastomères polyuréthannes (PUR) renforcés de fibres de verre [87]. Ce procédé est aujourd'hui adapté aux différents types de résines thermoplastiques qui ont la propriété de pouvoir réagir, sous forme liquide, dans le moule [17, 18].

L'utilisation du polyamide 6 dans la formulation d'un matériau composite thermoplastique destiné à l'industrie des pales est étudiée par le groupe de recherche *Design and Production of Composite Structures* (DPSC) de la faculté de génie aérospatial de l'université de Delft aux Pays-Bas [16, 39, 80, 81, 82, 83]. Ce composite thermoplastique polyamide 6/fibres de verre a été développé dans l'optique d'améliorer la tenue en fatigue des pales et le recyclage de ces dernières.

Le choix de ce matériau est justifié par la volonté émise par le consortium *Wind Energy at Sea* (WE@SEA) que les pales des mille éoliennes installées dans la mer du Nord d'ici 2020 soient *soutenables* et *durables*[1]. Ces objectifs seront atteints en construisant des pales en

[1] *Sustainable development* se traduit en français pas développement durable, mais ne fait pas intervenir la notion de durée en anglais. Ici, la volonté de fabriquer des produits durables est également temporelle.

composites thermodurcissables qui offrent une meilleure ténacité et qui sont recyclables [80].

Une distinction existe dans la formulation du polyamide 6 dépendamment s'il est obtenu par polyaddition anionique du caprolactame (APA 6) ou par polycondensation de monomères difonctionnels [33]. Le second est aussi nommé polyamide 6 hydrolitique (HPA 6) étant donnée l'élimination des molécules d'eau crées lors de la polycondensation. Le HPA 6 est vendu sous forme de granulés prêts pour l'extrusion ou l'injection tandis que le APA 6 peut être mis en forme par infusion liquide à partir de son monomère, le caprolactame (CL) [33, 39].

D'autres polymères de la famille des polyamides sont également utilisés dans la fabrication de pièces en matériaux composites : le polyamide 6,6 (nylon ou PA 6-6) [40] et le polyamide 12 (PA 12)[66].

D'autres recherches sont en cours pour mettre en oeuvre des pales d'éoliennes dites *recyclables* à l'aide de résines CBT développées par *Cyclics Corporation* [51]. Une fois polymérisée, la résine CBT devient une matrice thermoplastique de poly(téréphtalate de butylène) ou PBT. Le PBT est un polyester thermoplastique apparenté au poly(téréphtalate d'éthylène), PET [9]. La résine CBT et le polyamide 6 ont en commun de pouvoir être infusés et mis en forme directement dans le moule sous forme liquide.

Ces résines remplaceront le cas échéant les résines thermodurcissables utilisées jusqu'à maintenant pour la fabrication de grandes pièces en matériaux composites. L'Institut des matériaux industriels (IMI) du Conseil national de recherche du Canada (CNRC) explore l'utilisation de la résine CBT dans l'industrie des composites au Québec et au Canada, entre autre dans la fabrication de composantes dans le domaine de l'automobile [43].

Beaucoup de temps et d'énergie peut être mis au développement de nouveaux matériaux recyclables, mais ce n'est pas pour autant qu'il sera nécessairement recyclé. Il est également possible de travailler pour le recyclage d'un produit en amont de l'optimisation des

procédés, de la valorisation et du rejet écocompatible en agissant dès l'étape de conception. La conception en vue du désassemblage (CVD) et la conception en vue du recyclage (CVR) en sont des exemples dans la conception de certains produits [73]. Ainsi, le choix d'une résine thermoplastique dans la fabrication des pales d'éoliennes constitue un critère de conception en vue du recyclage.

CHAPITRE 3

GESTION DES MATIÈRES RÉSIDUELLES

Ce chapitre explore les différentes avenues possibles pour le recyclage du composite polyamide 6/verre à fibres continues étudié. Il sera alors question des différentes catégories de recyclage (primaire, secondaire, etc.) et des stratégies ou filières à adopter en ce sens (recyclage chimique, thermique, mécanique). Les stratégies en amont du traitement des déchets, telle l'analyse du cycle de vie, seront également abordées.

3.1 Impacts environnementaux liées au recyclage des pales

Les impacts environnementaux associés aux activités humaines sont les suivants : l'épuisement des ressources naturelles, les désordres écologiques et la dispersion des substances toxiques [56]. Dans le cas des pales d'éoliennes, l'épuisement des ressources doit être analysé, en l'occurrence, en comparant l'utilisation de matériaux *recyclables* et *non recyclables*. Il en est de même pour la dispersion de substances toxiques qui peut découler de l'extraction des matières premières, de la fabrication des pales, de la vie utile de l'éolienne, du stockage des pales en fin de vie ou du processus de recyclage lui-même et des activités connexes comme le transport (matériaux et énergie). Pour ce qui est des désordres écologiques causés par l'utilisation des matériaux et de l'éventuel recyclage des pales, ils correspondent principalement à l'espace et au volume nécessaires pour le stockage de ces pales en fin de vie. L'augmentation prévue de la demande en énergie éolienne indique qu'une quantité importante de pales devra être stockée, éliminée ou enfouie en fin de vie utile. Le recours au recyclage permet d'économiser de l'énergie par rapport à l'utilisation de matière neuve [8].

3.1.1 Gestion des matières résiduelles

Le concept d'écologie industrielle permet de schématiser l'interaction entre les activités industrielles selon un modèle idéal. Les activités peuvent être représentées par un système

simple constitué d'une entrée et d'une sortie tel qu'illustré à la figure 3.1. À l'entrée se trouvent les matières premières, l'eau, l'air et l'énergie nécessaire à cette activité. Tandis qu'à la sortie, il n'y a que de l'eau et de l'air propres ainsi que des *déchets ultimes* [56]. Dans le cas de la fabrication de produits, des résidus sont générés à toutes les

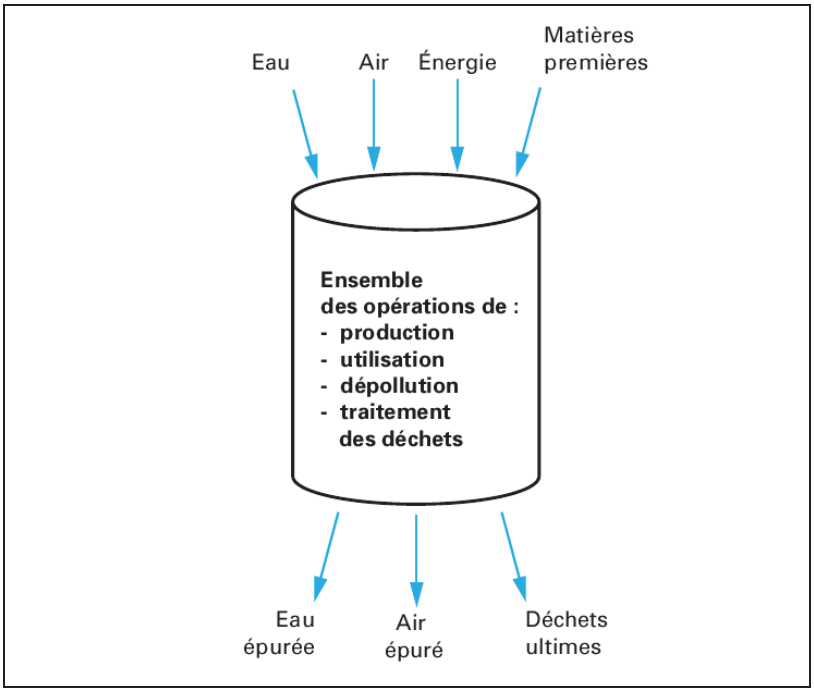


Figure 3.1 Schématisation du système industriel idéal.
Tirée de Navarro (p. 4)

étapes du système. La somme des résidus qui ne seront pas valorisés est les *déchets ultimes*. Ils peuvent provenir de la fabrication, de la dépollution de l'eau et de l'air de procédé, des résidus générés par l'utilisation du produit, du produit lui-même en fin de vie et finalement, des résidus du traitement des déchets [56]. Le concept d'écologie industrielle repose sur les interactions entre les activités industrielles où les extrants des unes deviennent les entrants des autres. L'optimisation de ce type de système vise donc à minimiser les effets que peuvent avoir les activités industrielles sur l'environnement. Ainsi, différents paramètres comme la masse de déchets ultimes générés à la sortie ou encore la quantité d'énergie nécessaire peuvent être minimisés avec cette méthode. L'application de ces principes favorise l'optimisation des ressources et la réduction à la source.

3.1.2 Stratégies de gestion des déchets

Il existe une multitude de stratégies possibles de gestion des déchets. Ces dernières doivent être abordées d'un point de vue global afin d'optimiser la solution retenue. Par exemple, il y a fort intérêt à réduire les chutes de production, afin de diminuer les coûts associés à la valorisation en bout de chaîne. Les stratégies de gestion des déchets sont : l'optimisation des procédés, la valorisation, le rejet écocompatible dans le milieu naturel et finalement le stockage en milieu naturel [8].

L'optimisation des procédés est la réduction de l'impact sur l'environnement des activités de production d'un produit donné. C'est la stratégie dans laquelle s'utilisent les *technologies propres*. Il est par contre tout à fait concevable, sans toutefois être souhaitable, d'utiliser une technologie propre pour fabriquer un produit polluant. La valorisation des déchets est une stratégie qui consiste à utiliser les caractéristiques d'un résidu à d'autre fins. Les filières de valorisation sont la valorisation énergétique, la valorisation matière et la valorisation chimique. Le rejet écocompatible, c'est à dire d'une matière qui peut être décomposée naturellement, n'est pas toujours possible étant donnée la nature des résidus industriels. Des matériaux industriels écocompatibles sont mis en oeuvre, c'est le cas par exemple des emballages biodégradables. Le stockage en milieu naturel est une stratégie d'élimination utilisée dans le cas de déchets toxiques qui doivent être stabilisés et qui ne peuvent être traités autrement, mais également dans le cas de l'enfouissement des ordures ménagères. Finalement, dans des cas extrêmes, l'arrêt de production est aussi envisageable si la toxicité du résidu produit est telle qu'il tombe sous le coup de la Loi. C'est généralement une combinaison de ces stratégies et de ces filières qui est appliquée à un résidu donné. Par exemple les *3RVE* et *4R-VD* où il est question de la réduction à la source, du réemploi, du recyclage et d'élimination ou de mise en décharge. Le 4^{e} R correspond à l'étape de récupération qui n'est pas sans effet pour l'environnement.

La stratégie retenue ici est la valorisation des matériaux composites thermoplastique polyamide 6 dont seront un jour constitués les pales d'éoliennes.

Rapport-Gratuit.com

3.2 Analyses du cycle de vie des éoliennes

Les analyses du cycle de vie (ACV) des éoliennes et les données s'y rattachant proviennent principalement des constructeurs ou parfois des regroupements et des centres de recherche dans le domaine de l'éolien. Certaines de ces études sont utilisées ici afin de voir comment le recyclage des pales est traité dans ces études [36, 60, 63, 67, 69, 77, 85]. Vestas Wind Systems A/S, qui accapare plus de 30 % du marché mondial de l'éolien [15], publie depuis quelques années l'analyse du cycle de vie de ses modèles d'éoliennes les plus récents [86]. Dans le cas du parc éolien de 100 MW de Horns Rev au Danemark, la firme d'ingénierie qui procéda à l'étude des impacts environnementaux était la même qui a fait l'analyse du cycle de vie des éoliennes utilisées dans ce parc pour le compte de Vestas, le fabricant des éoliennes. Des centres de recherche dans le domaine de l'énergie éolienne, comme le Risø National Laboratory au Danemark, se sont également penchés sur cette méthode [69]. D'autres l'ont utilisé en partie pour comparer les impacts énergétiques, environnementaux et économiques de différents scénarios de remplacement des éoliennes en fin de vie [67].

Très peu de ces documents semblent être soumis à révision par des pairs, ce qui reflète la nature corporative des utilisateurs de la méthode. Le cadre d'application et les principes de l'analyse du cycle de vie d'un produit sont définis par la norme ISO 14040 [59]. Comme les vérificateurs de l'étude produite par Vestas le soulignent, certaines hypothèses devant être vérifiées par d'autres parties prenantes ne l'ont pas été, ce qui fait en sorte qu'elles ne répondent pas à tous les critères de la norme. Cette norme n'a pas pour but de dicter la façon de procéder à l'analyse du cycle de vie, mais de définir les directives selon lesquelles elle doit être encadrée, ce qui laisse une certaine latitude dans les façons de faire.

L'ACV se déroule en 4 phases : la définition des objectifs du système, l'inventaire des émissions et des extractions, l'analyse de l'impact et caractérisation des dommages environnementaux et finalement l'interprétation des résultats. On définit principalement les objectifs à l'aide des concepts d'unité fonctionnelle et de flux de référence. L'analyse du cycle de vie d'une éolienne se divise en toutes les étapes nécessaires pour fabriquer

l'éolienne et produire de l'énergie lors de sa durée de vie d'environ 20 ans. L'analyse du cycle de vie d'une éolienne comporte les étapes suivantes schématisées à la figure 3.2 : extraction des ressources, transport des ressources, transformation des matériaux, fabrication des composantes, transport sur le site, construction de l'éolienne, opération et maintenance, démantèlement et élimination [69, 86]. Les informations utilisées dans la

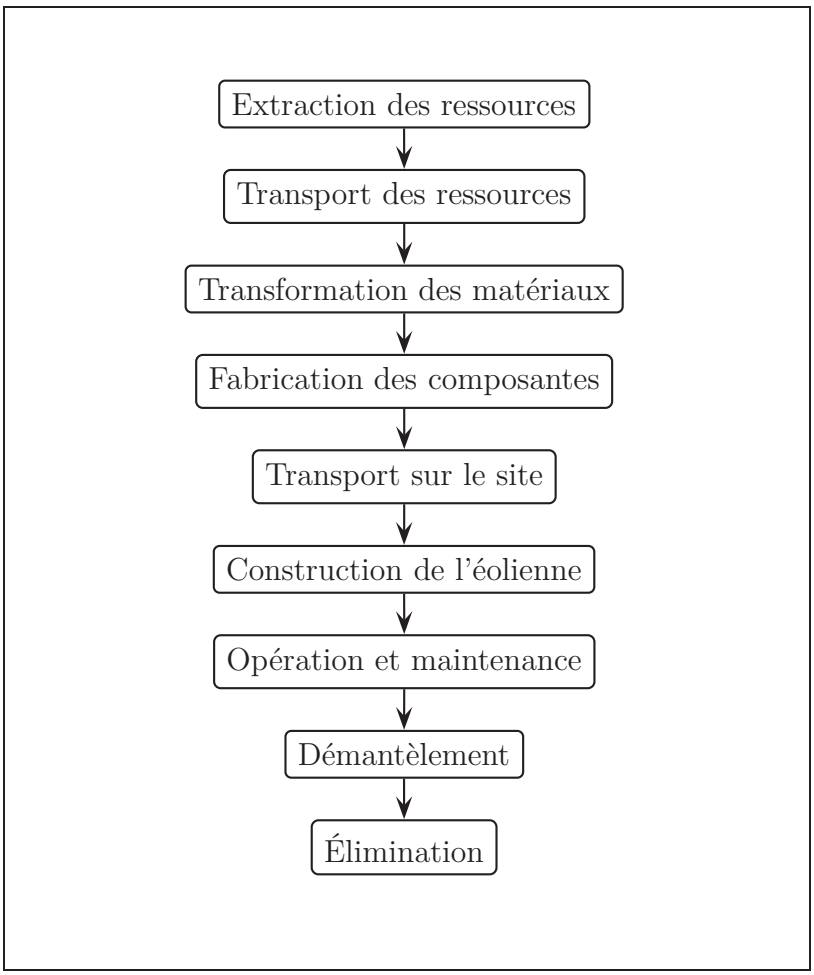


Figure 3.2 Étapes du cycle de vie d'une éolienne utilisées par Vestas.
Adaptée de Schleisner (2000, p. 283) et de Vestas (2005, p. 9)

phase d'inventaire d'une ACV proviennent de bases de données mises à la disposition des parties intéressées. Elles proviennent principalement du ministère de l'Industrie danois, mais les informations sur le parc énergétique européen n'étaient pas mises à jours lors de cette étude, ce qui a contraint les auteurs à évaluer la production d'énergie éolienne à partir les chiffres de 1990. Il est donc difficile de pouvoir comparer les résultats d'une

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

analyse du cycle avec une autre si le motif de toutes les hypothèses n'est pas connu. Ces analyses étant élaborées à l'aide d'outils logiciels à et de méthodes de caractérisation des dommages internes aux entreprises, il n'est pas possible de connaître, à l'aide des rapports divulgués pas les constructeurs, exactement tous les détails des calculs effectués. Le rapport de Vestas présente l'impact environnemental que peut avoir l'éolienne sur la génération de gaz à effet de serre par exemple, mais ne permet pas de connaître la proportion de cet impact qui provient de la fabrication ou du transport des pales sans avoir accès aux données utilisées par l'industriel.

En procédant à l'analyse du cycle de vie sur plusieurs de ses produits, un industriel peut affiner sa méthode et parvenir à comparer ces produits puisque l'outil utilisé est le même. Il faut cependant ne pas perdre de vue que les conditions de production d'énergie utilisées dans une ACV reflètent une installation particulière et ne peuvent être transposées si l'éolienne est installée dans un endroit où la vitesse moyenne du vent est différente, par exemple.

3.2.1 Analyse du cycle de vie des résines

Du point de vue de la conception de produits, il est possible de se référer à des graphiques, tels que celui proposé par Ashby [2] illustré à la figure 3.3, qui met en relation la rigidité d'un matériau avec l'énergie nécessaire à sa fabrication. On peut ainsi faire un choix éclairé pour répondre à un besoin technique tout en étant consciencieux de choisir le matériau ayant le moindre impact négatif (introduire les concepts de développement durable).

Ainsi, la figure 3.3 montre que les nylons requièrent légèrement plus d'énergie par mètre cube que les résines époxydes dans certains cas et moins dans d'autres. L'étalement de l'énergie est moindre dans le cas de la résine époxyde que dans le cas du nylon. En effet, les données présentées dans l'ouvrage de Ashby [2] donnent un léger avantage à la résine époxyde en ce qui à trait à l'énergie de production et les gaz à effet de serre (GES) qui y sont associés. Ces valeurs sont reproduites dans le tableau 3.1.

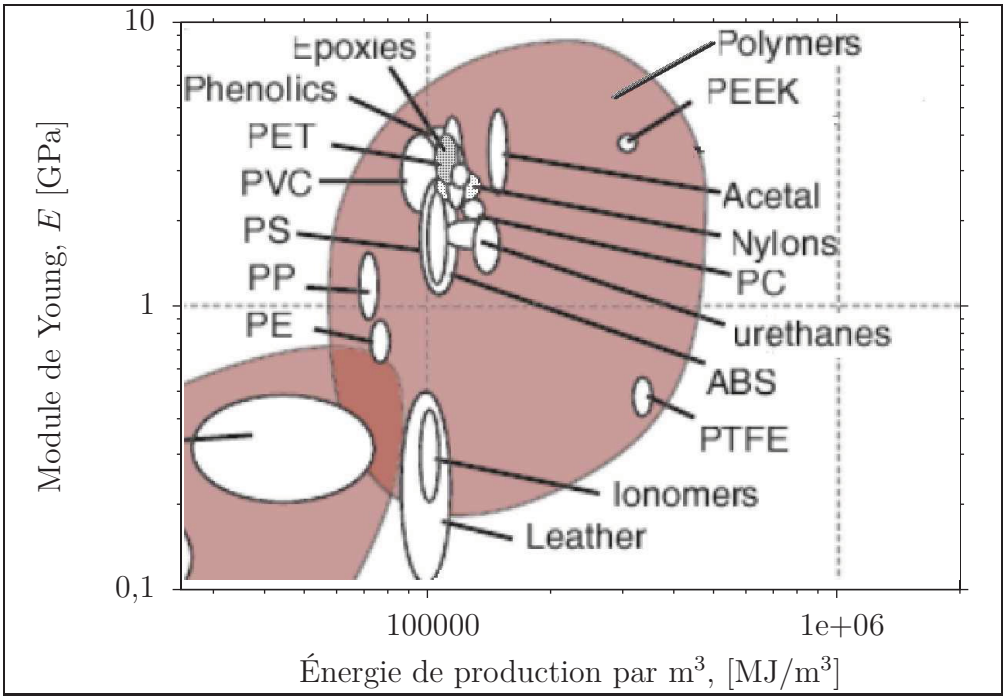


Figure 3.3 Graphique d'aide à la sélection de matériaux basé sur l'énergie minimale nécessaire à la production.
Adaptée de Ashby (2005)

Tableau 3.1 Caractéristiques environnementales des nylons et des résines époxydes
Tiré de Ashby (2005)

Résine	**Masse volumique [kg/m³]**	**Énergie de production [MJ/kg]**	**CO_2 [kg CO_2/kg]**
Nylons (PA)	1120–1140	102–113	4,0–4,41
Résines époxydes	1110–1400	90–100	3,2–3,6

3.2.2 Résidus du procédé de fabrication

Les pales d'éoliennes sont principalement faites de matériaux composites. Lors de l'utilisation de préimprégnés, il y a environ 10 % de pertes [86]. Dans le cas de l'industrie aéronautique, il faut acheter 1,7 kg de préimprégné pour fabriquer une pièce de 1 kg [49]. Une portion des chutes de production chez Vestas est envoyée au recyclage pour la fabrication de panneaux de construction. Le reste va à l'enfouissement. Le procédé de fabrication utilise aussi une quantité importante de matériaux qui ne font pas partie

intégrante de la pièce [47]. Après fabrication, ces matériaux sont inutiles et ne peuvent être valorisés que par combustion [86]. Le modèle d'élimination des déchets européens permet de récupérer l'énergie de combustion de ces matériaux dans le calcul de l'analyse du cycle de vie. Cependant, peu de pales sont fabriquées de préimprégnés, les pales infusées sont beaucoup plus communes, utilisées par exemple par LM Glasfiber, le chef de file dans la fabrication de pales pour plusieurs constructeurs éoliens [47]. De façon similaire au cas du préimprégné, le procédé d'infusion génère une quantité considérable de consommable à usage unique et de pellicule plastique après la fabrication de chaque pale. Le film antiadhésif peut par contre être recyclé [86].

CHAPITRE 4

LE RECYCLAGE DES POLYMÈRES

Ce chapitre passe en revue les procédés de recyclage des polymères, du polyamide 6, des matériaux composites (thermodurcissables et thermoplastiques) et finalement, les efforts de l'industrie éolienne pour le recyclage des pales.

L'utilisation des résines thermoplastiques dans les matériaux composites augmente considérablement les possibilités de recyclages. Le traitement des polymères peut être abordé de différente façon, l'intérêt des thermoplastiques à ce sujet réside dans la réversibilité de la réaction de polymérisation et dans la possibilité de refonte du matériau.

4.1 Stratégies de valorisation des polymères

En ce moment, à moins de créer un nouveau matériau à partir d'un déchet industriel ou domestique très précis comme pour le recyclage des bouteilles de soda en laine polaire, il n'y a pas de façon de récupérer de grandes quantités de matières plastiques. C'est-à-dire que les flux sont mixtes, ce qui complique le recyclage par une incompatibilité entre les différents polymères présents dans le flux. Le cas de la fabrication de bois synthétique avec les flux de sac à emplettes et de contenants en plastiques en est un qui semble bien fonctionner, tout comme plusieurs produits conçus à partir de matières résiduelles : laine polaire, piquets de vignes (en France), par exemple.

À partir du principe de valeur ajoutée en termes d'énergie nécessaire à l'obtention d'un produit, il sera toujours favorable de récupérer un matériau issu d'un déchet plutôt que de le synthétiser de nouveau à partir de matières premières vierges. Ainsi, dans l'ordre de valeur ajoutée croissante, on retrouve les molécules de carbone, le monomère, les oligomères et finalement le polymère. L'inverse est aussi vrai dans le cas de l'énergie nécessaire pour le recyclage des polymères. La récupération du polymère nécessite moins d'énergie que celles des oligomères, du monomère et finalement des molécules de carbone.

4.1.1 Recyclage primaire et secondaire

Le recyclage du plastique permet difficilement l'utilisation des matières résiduelles d'entrer dans la fabrication de produits de même grade que le produit d'origine, comme c'est le cas pour le verre et les métaux. Il y a quand même des cas où l'utilisation des matières recyclées est inacceptable (alimentation, aviation). Ainsi, l'utilisation d'aluminium recyclé est interdite dans la construction d'avions.

Les créateurs de produits sont réticents à l'utilisation de matières usagées. Les concepteurs ont exactement le même raisonnement quand vient le temps de choisir les matériaux pour leurs produits.

Différents procédés de recyclage peuvent être mis en oeuvre pour les polymères et les matériaux composites. Il existe quatre types de recyclage selon le champ d'application du produit de recyclage. Le recyclage des polymères est ainsi divisé en 4 catégories : primaire, obtenir des produits comparables ; secondaire, obtenir des matières ayant des propriétés inférieures ; tertiaire, décomposer le polymère en monomères ; quaternaire, récupérer l'énergie d'incinération [49]. Les techniques utilisées pour en arriver à ces types de recyclages peuvent être la valorisation matière et la dissolution (primaire ou secondaire), la valorisation chimique (tertiaire) et la valorisation énergétique (quaternaire).

4.1.2 Valorisation thermique

Les polymères sont souvent considérés comme un déchet intéressant pour la valorisation énergétique étant donné leur origine pétrochimique. Les matériaux composites, étant constitués en grande partie de polymères, devraient aussi, pouvoir servir de combustible. Pour savoir si le déchet est intéressant pour la valorisation énergétique, il est utile de connaître son pouvoir calorifique inférieur (PCI). Il est ensuite possible de le comparer avec celui du combustible à remplacer. Certains conditionnements mécaniques, traitements thermiques ou procédés biologiques permettent d'obtenir de meilleurs combustibles [56].

4.1.3 Rejet écocompatible

En marge de l'industrie textile, des recherches ont lieu afin d'isoler des familles de champignons capables de décomposer les fibres de nylon-6 [25, 41, 42].

4.2 Filières de traitement du polyamide 6

Le recyclage du polyamide 6 a surtout été motivé à la fin des années 1990 par l'industrie du textile et du tapis. Des incitatifs financiers et des contraintes environnementales plus sévères ont stimulé une réelle course aux brevets sur les procédés de recyclage du nylon [23, 10, 14, 50].

Le recyclage chimique et thermique du polyamide 6 est surtout documenté d'exemples de recyclage de tapis. Voici une revue des principaux procédés soulevés dans ces études. Ces procédés sont résumés dans le tableau 4.1 où l'on retrouve les éléments suivants : le type de solvant, les catalyseurs, conditions d'utilisations ainsi que le produit de dépolymérisation. Les chiffres entre parenthèses renvoient aux procédés dans le tableau 4.1.

4.2.1 Solvolyse

Le processus de solvolyse consiste à immerger un déchet dans un solvant en vue d'obtenir sa décomposition [23]. Ce processus permet la dépolymérisation des composés plastiques et est utile dans le cas des matériaux composites, car il peut être mis en oeuvre *« sans tri préalable des inertes »*. Les paramètres du processus dépendent du type de polymère à décomposer. Ainsi, la décomposition d'un polymère très cristallin nécessitera une température d'opération suffisante, c'est-à-dire au-dessus des températures de fusion T_f, pour contrer l'énergie de liaison. De même, le solvant doit être adapté au polymère selon ses propriétés à la chaleur ainsi que selon qu'il est polaire ou non. Le solvant sert à transmettre la chaleur au produit, à attaquer les chaînes macromoléculaires du polymère et à dissoudre les produits de réaction [1]. Les chaînes macromoléculaires, selon les conditions du processus de dépolymérisation, se trouvent à être divisées par des agents de transfert

Tableau 4.1 Résumé des procédés industriels de traitement chimiques et thermiques du polyamide 6

Hydrolyse				
Nº	**Élément réactionnel**	**Catalyseur**	**Conditions**	**Produits**
1	Vapeur surchauffée	Acide phosphorique	340 – 370 °C	CL (aq.)
2	Vapeur surchauffée	Catalyseurs	–	CL (aq.)
3	Acide nitrique (aq.)	Oxydants	40 – 100 °C	Diacides
4	Vapeur surchauffée	Aucun	300 °C, 3 atm	CL (gaz)
5	Vapeur surchauffée	Acide phosphorique	230 – 325 °C	CL (gaz)
6	Phase aqueuse	Acide phosphorique	–	CL (aq.)
7	Phase aqueuse	Acide phosphorique	–	CL (aq.)
Ammonolyse et aminolyse				
Nº	**Élément réactionnel**	**Catalyseur**	**Conditions**	**Produits**
1A	Ammoniac (gaz)	Dihydrogénophosphate	315 °C, 1 atm	mélange
1B	Propylamine (gaz)	d'ammonium Dihydrogénophosphate d'ammonium	315 °C, 1 atm	mélange
Glycolyse				
Nº	**Élément réactionnel**	**Catalyseur**	**Conditions**	**Produits**
1	Éthylène-glycol	Acide phosphorique	275 °C, 1 atm	mélange
Pyrolyse				
Nº	**Élément réactionnel**	**Catalyseur**	**Conditions**	**Produits**
1	Carbonate de potassium	Aucun	320 °C, $<$ 1 atm atm inerte	CL

de chaîne. Les agents de transfert, dans le processus de polymérisation, ont pour rôle de libérer les radicaux nécessaires à la réaction de polymérisation. Ceci a pour effet de briser les chaînes macromoléculaires et, par conséquent, de réduire la taille des chaînes lors de la polymérisation [35].

4.2.2 Dissolution

La dissolution se situe à cheval entre le recyclage chimique et la valorisation matière. Elle fait intervenir l'utilisation de solvants sans pour autant provoquer la dépolymérisation. Une fois dissout, le polymère peut être récupéré à l'état pur par précipitation. Ceci permet de réutiliser le polymère dans des procédés qui permettent l'utilisation directe

du polymère et non du monomère, c'est le cas de l'injection plastique. Ce procédé peut certainement servir de pré-traitement avant recyclage chimique ou la valorisation matière afin de dissocier la matrice de la fibre et des impuretés.

4.2.3 Hydrolyse

La dépolymérisation par hydrolyse se fait en présence d'eau, généralement sous forme de vapeur surchauffée, et de catalyseurs. Le produit de dépolymérisation est le caprolactame, précurseur du polycaprolactame ou polyamide 6. L'hydrolyse, ainsi que les autres types de solvolyse, se pratique généralement à des températures au-dessus du point d'ébullition du caprolactame (270 °C), et par conséquent, au-dessus de la température T_f de fusion du polyamide (220 °C). Le catalyseur le plus utilisé est l'acide phosphorique, il a pour rôle d'accélérer la réaction et de réduire la viscosité du mélange. La vapeur surchauffée est injectée sous la masse de polymère en fusion dont s'échappe le monomère en ébullition. Le produit récupéré sera ensuite purifié par distillation. La dépolymérisation est sensible aux conditions de pression pour une température donnée, un compromis doit être fait entre la solubilité à l'eau (hautes pressions) et la séparation des monomères (basses pressions) [50].

Les procédés *Polyamid 2000* de Zimmer (1) et (2) ,*Evergreen Nylon Recycling* de DSM et Honeywell (4) et BASF (5) répondent sensiblement aux conditions générales mentionnées ci-haut. Ils se distinguent surtout dans les traitements préalables des déchets à dépolymériser. Dans le cas du recyclage des tapis, les procédés dotés de systèmes de pré-traitement robustes permettent l'admission importante d'impuretés. Les cas extrêmes d'admission d'impuretés génèrent donc un flux de matières dont l'hydrolyse est incomplète qui sera réinjecté dans un autre réacteur où il est nécessaire de faire fondre le polymère dans une vis d'extrusion en contact d'eau pour initier la réaction.

Le procédé de Rohdia (3) d'hydrolyse oxydante est particulier, car le milieu d'hydrolyse est une solution aqueuse d'acide nitrique. Ce ne sont pas les mêmes réactions qui sont en

Rapport-Gratuit.com

jeux, ce qui change considérablement les conditions et le produit de réaction. On obtient alors de l'acide adipique devant être purifié par distillation dans le cas du polyamide 6.

Les procédés Toyota (6) et Toray (7) permettent le recyclage de pièces ou de déchets solides contenant des corps étrangers ou des renforts (matériaux composites). On sépare premièrement le polymère du reste en le fondant et en réduisant sa viscosité avec de l'acide acétique. On procède ensuite à la dépolymérisation.

4.2.4 Ammonolyse et aminolyse

Des procédés d'ammonolyse du polyamide 6 ont été développés afin de récupérer le nylon issu des tapis par plusieurs entreprises lors des 10 dernières années. Ces procédés sont utilisés pour la récupération des monomères de différents polymères, mais peu d'exemples traitent le polyamide 6.

Le procédé d'ammonolyse de DSM comporte une variante dans laquelle le solvant est de l'ammoniac (1A) et une autre où l'on remplace ce gaz par de la propylamine (1B). Le gaz d'ammoniac passe dans le système et entraîne avec lui le caprolactame, il contient par contre une certaine, mais faible, concentration d'autres produits de dépolymérisation : l'acide aminocaproïque, l'aminocaproamide et l'aminocapronitrile. Le caprolactame peut être directement extrait de ce mélange par simple condensation. L'aminolyse nécessite le recours à la distillation pour séparer les éléments du mélange. L'aminocaproamide et l'aminocapronitrile peuvent être transformés en caprolactame par des opérations subséquentes.

4.2.5 Glycolyse

Le solvant utilisé par la glycolyse est l'éthylène-glycol. Le procédé de glycolyse DSM (1) utilise l'acide phosphorique comme catalyseur. Il en résulte finalement un mélange de caprolactame, d'oligomères, de dérivés glycoliques du caprolactame et d'acide aminocaproïque. Ce mélange doit être séparé pour la récupération du caprolactame.

4.2.6 Dépolymérisation par pyrolyse

La pyrolyse est ici considérée comme recyclage chimique et tertiaire, car le procédé permet de briser le polymère en fractions chimiques plus petites, donc de le dépolymériser [22]. La pyrolyse consiste à chauffer une substance à haute température en absence d'oxygène, en présence de catalyseurs. Les produits de la pyrolyse sont le caprolactame, un dimère du caprolactame ainsi que différents oligomères. L'utilisation de catalyseurs permet de réduire le temps de réaction ce qui empêche les impuretés de se dissoudre et de contaminer le caprolactame. L'ajustement des paramètres de pression et de température permet d'optimiser la concentration de caprolactame dans le produit de réaction.

La dépolymérisation par pyrolyse du polyamide 6 à une échelle de laboratoire implique la mise en œuvre de réactions à haute température, en présence ou non de catalyseurs. Un soin particulier doit être porté à la récupération des fumées de pyrolyse, à la séparation des particules et à l'analyse du recyclât contenu dans ces fumées. Le *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) au Colorado a mis au point à fin des années 1990 un procédé de récupération du caprolactame par pyrolyse catalytique du polyamide 6 à l'échelle du laboratoire [19]. À l'aide d'un spectromètre de masse dans lequel les vapeurs de pyrolyse sont analysées, Czernik et coll. a déterminé que la pyrolyse du polyamide 6 en présence d'hydroxyde de potassium (KOH) avait un haut rendement à 330-360 °C. Les paramètres de pyrolyse ainsi trouvés ont été appliqués afin de pyrolyser le polyamide 6 afin d'en récupérer le caprolactame à l'aide d'un montage de réacteur catalytique à lit fluidisé illustré à la figure 4.1. Le catalyseur, KOH est enduit à une concentration de 5 % massique sur des billes légères de α-alumine (α-Al_2CO_3) en suspensions, tel un fluide, à l'intérieur du réacteur sous l'effet d'un jet d'azote afin de maximiser le contact du catalyseur avec le polymère. Une fois que le polymère — préalablement conditionné sous forme de billes de petit diamètre — est introduit par le distributeur dans le réacteur chauffé à la température de pyrolyse, une fumée dense s'en dégage vers les différents dispositifs de captation. Les produits de réaction sont récupérés par un condensateur, un précipitateur électrostatique, un piège à froid et une membrane de verre, le cyclone sert de moteur à la

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

circulation des fumées et à capter la fraction solide le cas échéant. La quantité de produits de réaction dans chaque élément de rétention du montage est mesurée et la composition de ces produits est déterminée par spectrométrie de masse.

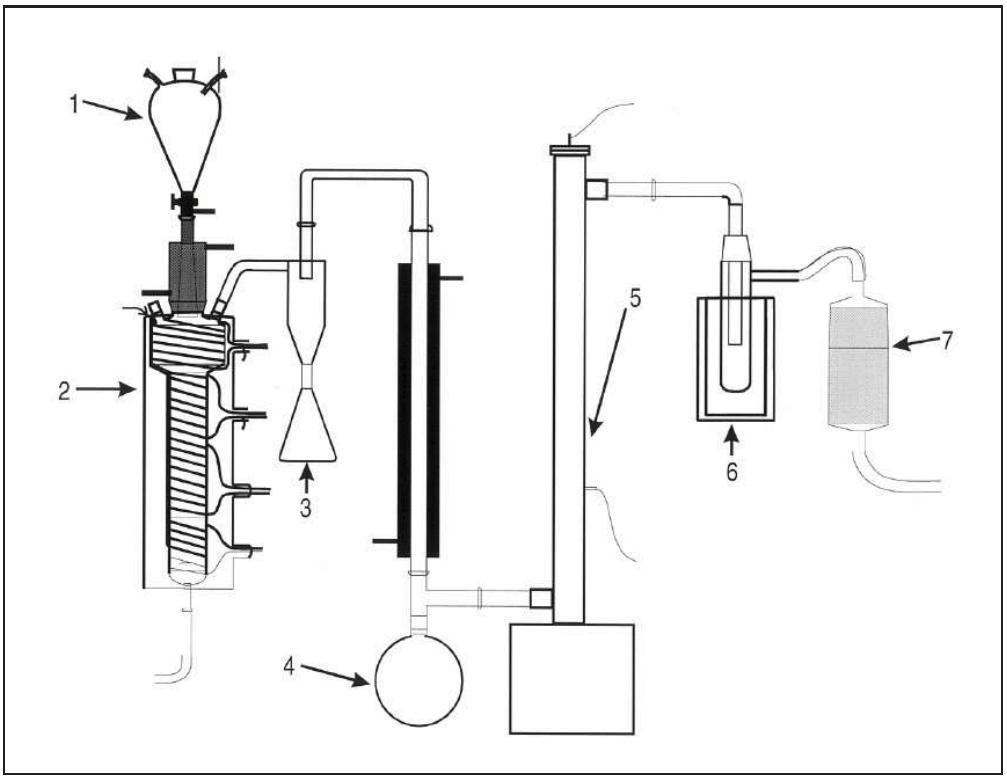


Figure 4.1 Montage de pyrolyse du polyamide 6 en caprolactame. (1) Distributeur, (2) réacteur à lit fluidisé, (3) cyclone, (4) condensateur, (5) précipitateur électrostatique, (6) piège à froid, (7) membrane de verre.
Tirée de Czernik (1998, p. 55)

4.3 Recyclage des matériaux composites

L'augmentation de l'utilisation des composites et des matières plastiques et la pression grandissante de la part des consommateurs et des gouvernements poussent l'industrie et les chercheurs à agir dans le sens du recyclage. Présentement, les matières plastiques se retrouvent dans les sites d'enfouissement, sauf au Japon où le manque d'espace oblige l'incinération et en Europe où des lois obligent le recyclage. L'incinération permet parfois de récupérer de l'énergie, mais détruit un matériau ayant une valeur élevée et créer de la

pollution. Le recyclage permet avant tout de préserver les ressources naturelles donc de diminuer les impacts sur l'environnement. Il ne faut cependant pas perdre de vue que, comme toute activité industrielle, le recyclage est une source potentielle de pollution.

La présence de renforts dans les composites complique le recyclage, le type de résine est aussi une limite. Les méthodes de recyclage pour les composites sont le broyage, la pyrolyse, l'incinération et la digestion acide [49, p. 378]. La tendance dans le traitement des matières résiduelles de l'industrie automobile est de procéder par démontage, broyage et séparation des matières ferreuses et non ferreuses. Ces matières ont différents débouchés selon leur valeur. De plus en plus de matériaux composites se retrouvent dans ces flux. Dans le milieu aéronautique, 66 % des déchets de matériaux composites sont des préimprégnés inutilisés — à cause des dates de péremption — et enfouis malgré la valeur élevée de la résine époxyde et de la fibre de carbone. Le reste des matières résiduelles en matériaux composites de cette industrie provient des chutes de production, des pièces non conformes et d'autres composantes, les proportions sont illustrées à la figure 4.2. Ainsi, dans ce domaine pour chaque 1,7 kg de matériaux composites achetés, seulement 1 kg servira à fabriquer un avion [49, p. 381].

4.3.1 Recyclage des composites thermoplastiques

Jusqu'ici, la récupération des renforts, c'est-à-dire de la fibre de verre, n'a pas été abordée. Les renforts sont certainement un obstacle dont il faudra tenir compte dans le choix du procédé de recyclage. En plus de tenir compte des possibilités de valorisation des renforts, il faut évaluer comment cet élément perturbe le recyclage du polymère. Certains des procédés de récupération par voie chimique des tapis postconsommation présentés plus haut incluent toutefois la présence de renforts ou d'impuretés, comme le procédé DuPont [50]. Des procédés de recyclage chimique sont particuliers pour les composites thermoplastiques, comme les procédés Toyota et Toray et bien d'autres [13, 38].

Le recyclage par voie chimique des polyamides, même si les procédés donnent de bons résultats et que des installations industrielles existent, est compromis par le fait que la

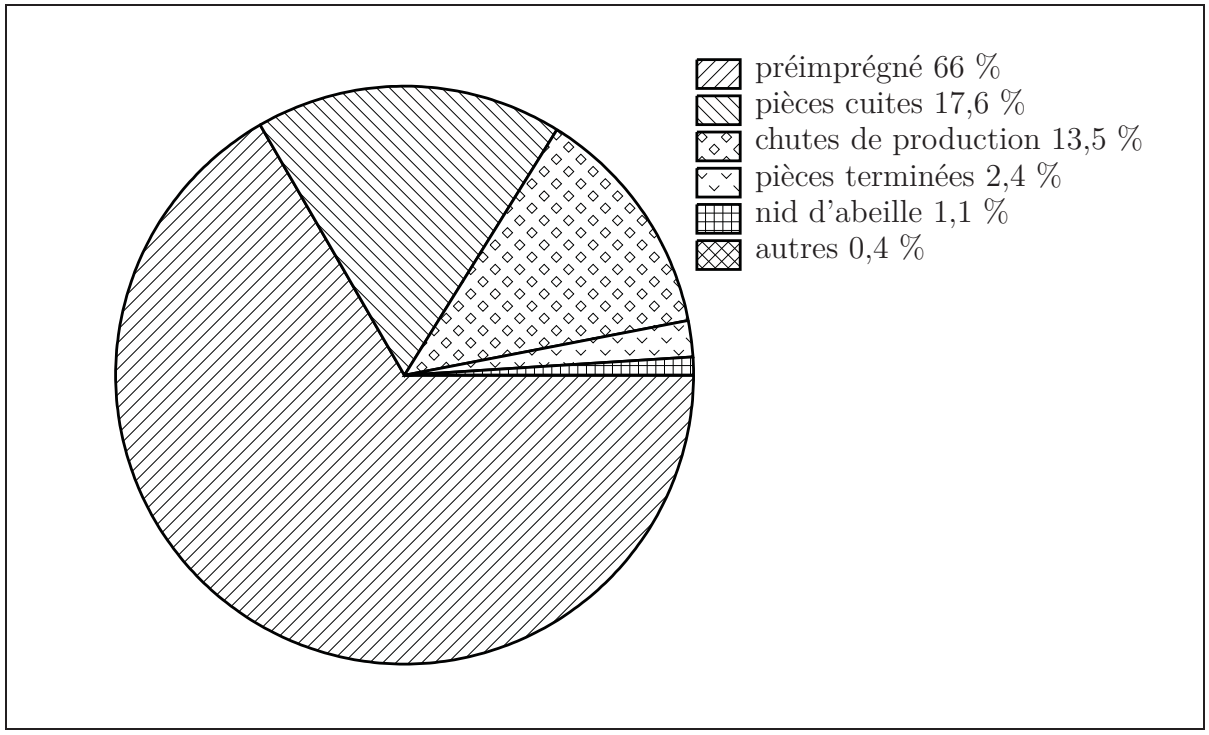


Figure 4.2 Proportion des déchets en matériaux composites issues de l'industrie aéronautique.
Adaptée de Mazumdar (2002, p. 381)

matière première, du tapis, est mélangée [23, p. 35]. Il en va de même pour les matériaux composites à matrice polyamidique à cause de la présence du renfort qui entre en interaction avec les catalyseurs et qui rend difficile le recyclage même si le flux ne contient aucune autre résine.

Le recyclage mécanique du matériau composite sans séparation de la matrice thermoplastique et du renfort permet la fabrication de pièces renforcées. Dans le cas du recyclage de tapis postconsommation auquel on ajoute de la fibre de verre, les propriétés mécaniques sont supérieures à celles faites à partir de polyamide 6 non renforcé et même de certains polymères renforcés [55, 53, 54]. Des études existent sur le recyclage mécanique des composites thermoplastiques fabriqués par infusion liquide de la résine de PBT. Les résultats du recyclage donnent des propriétés comparables au PBT neuf renforcé [72]. Des pièces en polyamide 6 recyclé sont relativement faciles à mettre en forme et peuvent être

utilisées pour les mêmes applications que la matière vierge. Il est donc permis de penser qu'un contrôle de qualité lors du recyclage permettrait des applications intéressantes, car de plus en plus de pièces automobiles sont faites de polyamide renforcé [40].

Il est moins coûteux d'utiliser le matériau sans séparation de la matrice et des renforts, car les étapes de broyage prennent beaucoup de temps et sont coûteuses [51]. La valorisation matière est donc avantagée en ce qui concerne la simplicité de mise en oeuvre. Cependant, les thermodurcissables chargés de renforts broyés ne sont recyclés que sous forme de charge (dans du béton par exemple). Les composites thermoplastiques ont l'avantage de pouvoir être remis en forme après un broyage et une dilution afin de diminuer leur taux de fibres.

4.3.2 Recyclage des pales d'éoliennes en polyamide 6

Dans le cas des pales, la possibilité d'arriver à un procédé de recyclage primaire n'est pas envisagée, c'est-à-dire que recycler directement le polyamide et le renfort dans la fabrication de nouvelles pales n'est pas possible. Cela est tout de même suggéré par [10, 80] dans le cas du recyclage *tertiaire* du polyamide 6 en caprolactame, car il serait alors possible de procéder à un recyclage en boucle fermée de la matrice. En effet, le procédé de fabrication des pales ne fait pas intervenir la propriété de changement de phase du thermoplastique, mais la réaction de polymérisation elle-même. La fabrication de produits, moulés par injection à partir du broyage de polyamide renforcé, offre des propriétés mécaniques intéressantes, mais incomparables à celle du composite à fibres continues utilisé pour les pales d'éoliennes, ce qui qualifie ce recyclage de *secondaire*.

Pour l'instant, les exemples de recyclage du polyamide 6 se limitent surtout au recyclage de tapis. Le volume de tapis en fin de vie est considérable en Amérique et en Europe. De même, avec l'évolution de la demande en énergie éolienne, on peut s'attendre à un volume important de pales d'éoliennes en fin de vie utile d'ici 20 ans. Du point de vue de l'environnement, la mise en décharge de déchets ayant un tel potentiel de récupération n'est pas une solution soutenable.

Le procédé de recyclage à privilégier est donc un compromis entre l'énergie nécessaire pour recycler le polymère et la valeur ajoutée de l'utilisation finale du matériau recyclé. Le marché du caprolactame est particulier dans le sens où la matière première est abondante et bon marché, environ 3 €/kg [80, p. 213], quoiqu'en difficulté depuis peu de temps avec la réduction et l'arrêt de production de caprolactame dans les complexes pétrochimiques *Verbund* de BASF [75, 57, 71]. La rentabilité de toute activité de recyclage de ce matériau est donc sensible aux conditions de l'économie du pétrole et à la disponibilité du déchet [8]. De manière à ne pas créer des problèmes environnementaux, il faut certainement porter une attention particulière sur la façon de récupérer les pales et sur l'énergie et les matières qui devra être utilisée.

Dans le cas des pales d'éoliennes en polyamide 6, il est favorable de récupérer le monomère même s'il a une moindre valeur ajoutée que le polymère à cause des limites du procédé de mise en forme des pales. Ceci se justifie par l'utilisation finale du recyclât. Dans l'ordre, il sera préférable de récupérer le polymère pour fabriquer des produits durables à haute performance, des produits à basse performance, des textiles, des sous-produits en pétrochimie, et finalement, sous forme d'énergie. Ainsi, à partir des différentes solutions présentées, la plus prometteuse est le recouvrement du caprolactame pour la réutilisation dans la fabrication de nouvelles pales d'éoliennes, selon l'endroit où se situe l'activité de récupération, l'utilisation des renforts comme charge ou comme calcin. Cependant, la présence de fibres complexifie le procédé et compromet sa mise en oeuvre, d'un point vue technique et économique [23].

Une avenue intéressante est d'explorer les propriétés d'un matériau issu d'un recyclage mécanique secondaire. En effet, la présence d'une résine thermoplastique combinée à celle d'un renfort fait en sorte que, par un simple broyage et une dilution avec une autre source de polyamide 6, il en résulte la matière première nécessaire à la fabrication d'un polymère renforcé. Ceci est un avantage considérable au broyage des composites thermodurcissables utilisés comme charge dont la matrice est inerte. De plus, plusieurs applications sont possibles pour ce type de matériau.

CHAPITRE 5

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

5.1 Définition des paramètres étudiés

Dans le cadre de cette étude, plusieurs problématiques ont été soulevées et plusieurs solutions ont été discutées. Cependant, pour des raisons pratiques et techniques, l'étude porte sur le recyclage mécanique d'un composite à fibres longues destiné à l'industrie éolienne en un thermoplastique renforcé à fibres courtes. On se concentre finalement sur les propriétés mécaniques et la stabilité thermique du matériau recyclé afin de le comparer à des résines commerciales de nylon renforcé à 30 % de fibres de verre. Une analyse du cycle de vie comparant les phases d'inventaire des résines époxydes avec celles du polyamide 6 est également abordée.

Le matériau recyclé consiste en un matériau composite à matrice polyamide 6 de polyaddition anionique issue de la fabrication de panneaux de test du procédé réactif développé à la TU Delft. Ces panneaux ayant une fraction massique de verre d'environ 75 %, il est nécessaire d'ajouter du polyamide 6 afin d'obtenir une fraction massique d'environ 30 % tolérée par le procédé d'injection plastique. Des éprouvettes sont fabriquées en ajoutant une résine commerciale HPA 6 vierge et d'autres à partir de blocs de résine APA 6 récupérés des essais d'infusion de la résine chargée.

Les paramètres étudiés sont : le type de résine de dilution, la dimension des granulés du composite recyclé et le nombre de cycles de recyclage. Ainsi, une partie des éprouvettes ont une matrice APA 6 entièrement recyclée (appelées APA 6) et une autre APA 6 recyclé/HPA 6 vierge (appelées HPA 6). L'effet du type de résine de dilution sera étudié puisque les propriétés du polyamide 6 par polyaddition anionique (APA 6) ou par polycondensation (HPA 6) sont légèrement différentes. Le tableau 5.1 dont les données sont tirées de [80] illustre les propriétés de ces résines. La température de fusion T_m et le taux de conversion du polyamide 6 de polycondensation sont légèrement plus élevées. Une

Tableau 5.1 Propriétés des résines polyamide 6
Adapté de van Rijswijk (2007, p. 180)

Propriété	**APA 6**	**HPA 6**
Température de fusion (T_m) [°C]	217	220
Taux de conversion (DOC) [%]	95	100

conversion complète du polyamide par polyaddition utilisée dans le matériau composite recyclé dans cette étude est impossible étant donnée la nature du procédé. La dimension des granulés dépend du procédé de tamisage expliqué plus loin, deux grades ont été retenus : 0,6 à 2 mm et 2 mm et plus. Ces grades sont similaires à ce qui se trouve sur le marché des composites en feuilles recyclées (SMC) [62]. Finalement, deux cycles de recyclage seront faits sur le matériau afin de comparer les effets des recyclages successifs. Les détails sur les mélanges étudiés sont montrés au tableau 5.2.

Tableau 5.2 Composition du matériau

	Dimension des granulés broyés	
	$0,6 < l < 2$ mm	$l > 2$ mm
APA 6	Plaques TU Delft APA 6 TU Delft $W_f = 30$ %	Plaques TU Delft APA 6 TU Delft $W_f = 30$ %
HPA 6	Plaques TU Delft Capron B135WP $W_f = 30$ %	Plaques TU Delft Capron B135WP $W_f = 30$ %

La totalité du renfort provient du matériau composite thermoplastique à fibre longue d'origine en provenance de la TU Delfp. La dimension des granulés, l, est restreinte par tamisage afin d'obtenir une famille d'éprouvettes provenant de granules de dimensions de 0,6 à 2 mm et une autre famille de plus de 2 mm. Le mélange est préparé directement avant l'injection en ajoutant la résine de dilution (APA ou HPA) nécessaire afin d'obtenir une fraction massique de verre, W_f, de 30 %.

5.2 Inventaire de cycle de vie : polyamide 6 et résine époxyde liquide

Dans l'optique de comparer la fabrication de pales d'éoliennes classiques avec celle fabriquée en composite à matrice polyamide 6, l'inventaire du cycle de vie est fait pour la fabrication de 1 kg de polyamide 6 et comparé à celle de 1 kg de résine époxyde liquide. On ne tient donc pas compte du procédé de mise en forme du produit (pale d'éolienne par exemple), mais seulement de tout ce qui est nécessaire pour obtenir 1 kg de polyamide 6 en granules ou 1 kg de résine époxyde liquide. Le but étant de comparer les écobilans de ces produits à l'aide du logiciel *SimaPro 7.1.8*. La fonction « comparer » fonctionne dans la version Démo, mais ne permet pas la sauvegarde. Cependant, il est possible de sauvegarder des modèles sur lesquels on peut faire des simulations. Différentes méthodes d'évaluation seront utilisées afin d'en comparer les résultats.

Dans sa méthodologie, Boustead [11] explique la démarche utilisée pour comptabiliser les écobilans de l'industrie plastique européenne. Le logiciel *SimaPro* en version d'essai contient les bases de données de Plastics*Europe* compilées par Boustead en 2005. Le document de méthodologie est donc une ressource nécessaire à l'interprétation des résultats. Le logiciel intègre également toutes les méthodes d'analyse d'impacts environnementaux reconnues, notamment la méthode *Eco indicator 99* et la méthode *Cumulative Energy Demand (CED)*, toutes deux des méthodes proposées par *Eco-invent*. Il est donc naturel d'utiliser le logiciel *SimaPro* pour comparer les impacts environnementaux ainsi que l'énergie nécessaire à la production de polyamide 6 en granules et de résine époxyde liquide.

5.2.1 Eco indicator 99

La méthodologie proposée par Boustead dans l'inventaire des émissions fait en sorte que toute l'énergie de cette coproduction est allouée à la production du polyamide 6. Cette même méthodologie explique toutefois que tous les matériaux issus de la production

Rapport-Gratuit.com

de sulfate d'ammonium sont alloués à cette production et non à celle du polyamide 6. L'hypothèse retenue est celle où une certaine quantité des produits sulfatés entrant dans la production de caprolactame lui a tout de même été allouée. Dans la mesure où la production de sulfate d'ammonium est un résidu de production, il ne faut pas perdre de vue que d'autres procédés de production de caprolactame pourraient être moins polluants [34, 78, 79].

La méthode caractérise les émissions selon les catégories d'impacts suivantes : cancérigène, respiratoire organique et inorganique, changements climatiques, radiations, couche d'ozone, écotoxité, acidification/eutrophisation des cours d'eau, occupation du territoire, ressources minérales et carburants fossiles.

5.3 Préparation de la matière première

La préparation de la matière première et la fabrication des éprouvettes servant au recyclage et à la caractérisation du matériau composite recyclé ont eu lieu au laboratoire à grande échelle de l'Institut des matériaux industriels à Boucherville dans le cadre d'une entente de collaboration.

La matière première pour le recyclage consiste en des plaques provenant du laboratoire du groupe de recherche en *Design and Production of Composite Structures* (DPCS) de la *Delft University of Technology* (TU Delft) aux Pays-Bas. Elles sont illustrées telles qu'elles ont été reçues à la figure 5.1 (a). Ces plaques ont été fabriquées dans le cadre du développement d'un procédé d'infusion sous vide par voie humide (VARTM) de pales d'éoliennes en composites thermoplastiques qui fait l'objet du doctorat de Kejlt van Rijswijk [80]. Des plaques et des blocs de coulée en résine non chargée ont également été fournis. La totalité de la matière indépendamment de ses propriétés a été utilisée en tant que matière première du plan d'essai.

Les plaques ont été dégrossies à l'aide d'une scie au diamant refroidie à l'eau afin d'enlever le matériel utilisé pour l'infusion de la résine ainsi que la fibre non imprégnée — figure

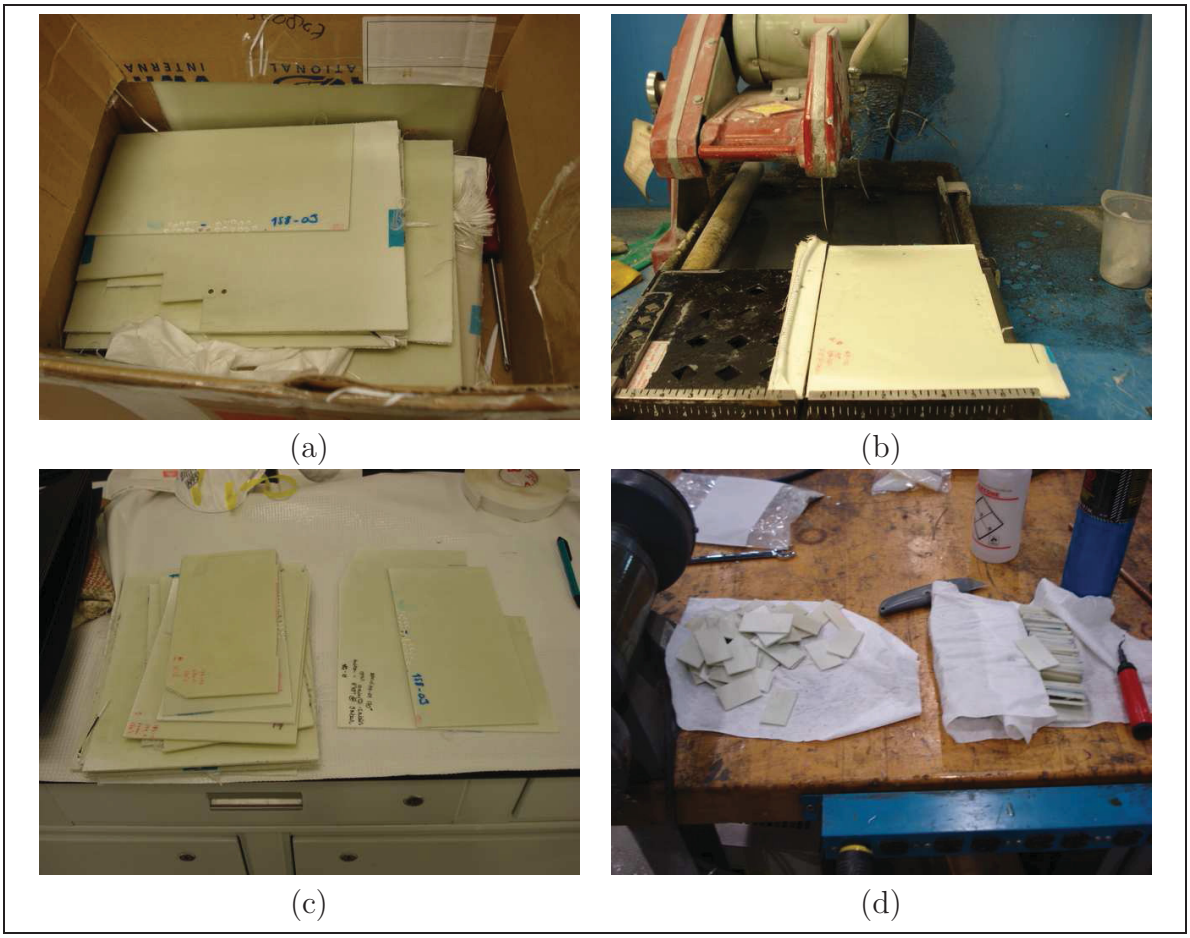


Figure 5.1 Préparation des plaques.
(a) Plaques telles que reçues, (b) découpe à la scie au diamant, (c) plaques détaillées, (d) nettoyage et ébavurage des plaquettes pour le granulateur.

5.1 (b). Environ 6 kg de plaques ont ainsi été récupérés une fois les retailles enlevées, figure 5.1 (c). Elles ont été coupées en bandes de 25 mm et ensuite en carrés de 25 mm par 25 mm afin que le granulateur puisse les accepter. Les bordures en tissus de verre mal imprégnés de résine ont été enlevés. Les plaquettes ont été nettoyées et ébavurées telles qu'illustrées à la figure 5.1 (d). Les blocs de résine non chargée sont coupés à la scie à ruban, ne pouvant être coupés à la scie au diamant.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

(a) (b)

(b) (c)

Figure 5.2 Granulateur Brabender.
(a) Granulateur, (b) grillage et couteaux au tungstène, (c) et (d) tiroir du du granulateur.

5.3.1 Granulateur

Les plaques ont été granulées à l'aide d'un granulateur de type S-10-9 de la compagnie C.W. Brabender Instruments, figure 5.2 (a), muni de couteaux rotatifs au carbure de tungstène, figure 5.2 (b). Un grillage ayant des espacements de 6 mm × 6 mm permet à la matière granulée de passer ou non dans le tiroir, figure 5.2 (c) et (d).

5.3.2 Tamisage

Les fibres coupées ayant un rapport longueur/largeur important, il est nécessaire de tamiser afin de contrôler le comportement rhéologique du matériau lors de son injection puisque la forme de la charge influence l'écoulement. Le nylon est une résine qui permet à la charge de se distribuer uniformément. C'est un des avantages qu'a le nylon sur d'autres polymères. Le nylon se retrouve ainsi souvent chargé de fibres ou encore de nanoparticules.

Le tamisage est fait à l'aide d'un appareil de type ROTAP modèle RX-29 de la compagnie W.S. Tyler pour une durée de 10 min. L'empilement des tamis comporte 6 tamis et un bac final en cuivre tel qu'illustré à la figure 5.3. Le montage comporte un tamis n^o 10 (2,00 mm ou Tyler 9), n^o 30 (595 µm) et n^o 60 (250 µm) tandis que les trois premiers tamis de 9,5 mm laissent simplement passer le matériel. Les fractions qui sont retenues pour la fabrication des éprouvettes Cette granulométrie correspond à ce qui se retrouve sur le marché des matériaux composites en feuilles recyclées (SMC). Le tableau 5.3 montre les longueurs de fibres retrouvées dans les différents types de matériaux composites SMC recyclés en vente sur le marché [62, p. 1208]

Tableau 5.3 Longueur des fibres des SMC recyclés
Adapté de Pickering (2006, p. 1208)

Fabricant	**Grade**	**Granulométrie**
ERCOM GmbH	RC1000	$< 0,25$ mm
	RC1100	0,25 à 3 mm
	RC3000	3 à 15 mm
	RC3101	3 à 20 mm
Phoenix fibreglass inc.	PHX-200 (13 % poudre de verre)	14 µm
	MFX (85 % fibres de verre)	0,8 mm
	MFX (85 % fibres de verre)	1,6 mm
	MFX (85 % fibres de verre)	3,1 mm

Figure 5.3 Empilement de tamisage.

5.3.3 Granulométrie

Le tableau 5.4 montre les quantités obtenues pour chacune des granulométries pour le résultat du broyage des blocs en polymère non chargés (sans fibres) plaques en matériau composite (avec fibres).

Tableau 5.4 Quantité de matière tamisée

Tamis	granulométrie	sans fibres	avec fibres
n° 10	Plus de 2 mm	1150 g	2494 g
n° 30	0,6 à 2 mm	60 g	1154 g
n° 60	0,25 à 0,6 mm	4 g	297 g
bac final	moins de 0,25 mm	1 g	167 g

5.3.4 Séchage

Le matériau broyé tel qu'illustré à la figure 5.4 (b) est séché à 74 °C sous un vide de $-0,68$ bar pendant 48 h tel qu'illustré à la figure 5.4 (a). Le nylon étant un matériau hygroscopique, il est nécessaire de l'étuver avant de procéder à l'injection. Ces conditions

sont utilisées pour répéter les précautions habituellement nécessaire pour l'injection du nylon 6 [61, 76]. Ainsi, le séchage aura lieu à différents moments lors des essais de fabrication autant pour la matière à recycler que pour le nylon vierge. Il est aussi recommandé de garder le nylon à un niveau d'humidité inférieur à 0,2 % durant le moulage [31].

(a) (b)

Figure 5.4 Séchage à l'étuve.
(a) Étuve et (b) matière granulée.

5.4 Moulage des éprouvettes par injection

L'Institut des matériaux avancés (IMI) possède plusieurs presses pour l'injection. Le moulage des éprouvettes a été effectué à l'aide d'une presse d'injection horizontale de type BOY35A similaire à celle illustrée à la figure 5.5. Cette presse de 35 t nécessite environ 1 kg de matériel afin de remplir la vis de 18 mm de diamètre. Une quantité de résine est prévue pour les pertes lors de l'ajustement des paramètres. La « vis à nylon » utilisée est spécialement conçue pour l'injection du nylon. Une « vis à mélange » est possible aussi. La longueur des fibres peut aller jusqu'à 13 mm à l'injection. Il est possible de procéder directement à l'injection de la matière granulée sans l'extruder au préalable. L'avantage de l'extrusion est de faire un mélange plus homogène.

L'IMI possède un moule particulier pour les essais standardisés illustré à la figure 5.6. La fermeture des différentes cavités du moule permet de choisir le type d'éprouvette standardisée lors de chaque injection. Les éprouvettes ASTM type I, pour les essais de

Figure 5.5 Presse d'injection horizontale.
Tirée du site Internet de la compagnie BOY

traction, et les barres de flexion 3 points ont été choisies pour chaque cycle d'injection. Les éprouvettes ASTM type 4 ainsi que les éprouvettes de rhéologie (disques) n'ont pas été injectées lors des cycles d'injection. D'une part, deux éprouvettes ont été choisies afin de procéder en peu de temps une quantité suffisante de matériel qui sera recyclée à nouveau avec les carottes d'injection lors du second recyclage. D'autre part, les éprouvettes ASTM type I sont requises par la norme ASTM D 638 [5]. Les éprouvettes de traction sont illustrées à la figure 5.7.

Le tableau 5.5 décrit les consignes de température recommandées pour l'injection du nylon renforcé ainsi que les consignes utilisées lors des essais préliminaires de fabrication des éprouvettes de traction. Le tableau 5.6 décrit les autres paramètres d'injection.

Figure 5.6 Moule pour l'injection des éprouvettes standardisées.
Tirée du site Internet de l'IMI

Figure 5.7 Éprouvettes injectées pour les essais de traction.

5.5 Essais de caractérisation

5.5.1 Mesure de la longueur des fibres

La mesure de la longueur des fibres a été faite à l'aide d'un microscope binoculaire objectif *Bausch & Laumb* muni d'un appareil de capture d'image *Clemex* ayant une résolution de

Tableau 5.5 Consignes de température nylon 6/verre
Adapté de [31]

Consignes de température	**Vylon B30F (30% verre)**
Collier de chauffe n° 1	260 à 270 °C
Collier de chauffe n° 2	270 à 280 °C
Collier de chauffe n° 3	280 à 290 °C
Température de la buse	295 °C
Température de fusion	290 °C
Température du moule	80 à 90 °C

Tableau 5.6 Paramètres d'injection

Phase de remplissage	
Vitesse :	100 mm/s
Limitation de pression :	180 bar
Position (dosage) :	35,0 mm
Phase de maintien	
Matelas de plastification :	3,5 mm
Maintien :	50 bar
Plastification	
Vitesse :	32,4 m/s
Vitesse de rotation :	100 min^{-1}
Limitation de la pression de plastification :	180 bar

1280 × 1024. Le logiciel de capture permet la mesure à l'écran de la longueur des fibres. Un échantillon provenant du tamis n° 10 a tout d'abord été pyrolysé afin d'y enlever toute trace de résine et a ensuite été mesuré à l'aide du microscope. La longueur de chaque brin de fibre de verre a ensuite été compilée de façon statistique.

5.5.2 Mesure de l'épaisseur et de la largeur des éprouvettes

La largeur et l'épaisseur des éprouvettes sont mesurées à l'aide d'un micromètre. La norme ASTM D 638 – 03 demande une précision minimum de 0,025 mm dans la mesure des éprouvettes utilisées pour le calcul de la contrainte. Les mesures de largeur et d'épaisseur ont été prises au centre et à 5 mm de chaque bout de la section de test tel que spécifié

par la norme. La largeur des éprouvettes a été mesurée à trois endroits : au centre et près des bouts de la section de test. Parallèlement, neuf mesures d'épaisseur ont été prises, trois au centre et trois à chaque bout de la section de test.

Les éprouvettes moulées par injection comportent un angle de démoulage ce qui fait en sorte que la largeur n'est pas la même sur toute leur l'épaisseur. La figure 5.8 illustre la section permise par la norme pour les éprouvettes moulées par injection. Ainsi, la mesure

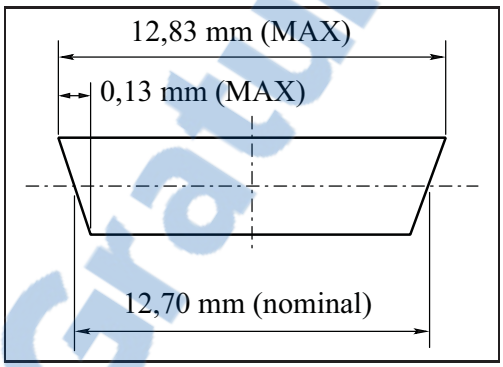


Figure 5.8 Section d'une éprouvette ASTM type I.
Adaptée de la norme ASTM D 638 – 03

à l'aide d'un micromètre correspond à la largeur maximale de la section. Il est important de prendre soin d'ébavurer l'éprouvette pour ne pas surévaluer la largeur maximale de l'éprouvette. Toutes les éprouvettes ont été mesurées, même, si dans le cas d'éprouvettes moulées par injection, la norme ASTM D 638 permet de n'en mesurer qu'une seule si la variation de la largeur et de l'épaisseur ne dépasse pas 1 %. La valeur nominale de l'angle de démoulage du moule et le comportement de retrait des éprouvettes sont inconnus. La mesure des éprouvettes à l'aide d'un micromètre a permis de déterminer que la valeur de 0,075 mm devait être soustraite de la largeur mesurée afin d'obtenir la largeur nominale des éprouvettes utile au calcul de l'aire de la section. Cette valeur est inférieure à la tolérance de 0,13 mm permise par la norme.

Rapport-Gratuit.com

5.6 Analyse calorimétrique à compensation de puissance (DSC)

Comparer les propriétés thermiques d'un polymère avant et après son recyclage permet de vérifier s'il est thermiquement stable ou non, donc de déterminer s'il est propice au recyclages [21]. Une analyse calorimétrique à compensation de puissance (DSC) a été faites sur le matériau composite granulé ainsi que sur les éprouvettes d'injection recyclées. Le tableau 5.2 résume les quatre types d'éprouvettes étudiées dans ce travail.

Des analyses thermiques par DSC sur les granulés ont été réalisées à l'Institut des matériaux industriels (IMI) sur un appareil *Perkin Elmer DSC7*. Les essais sur les éprouvettes recyclées ont eu lieu dans les laboratoires de l'ÉTS sur le même type d'appareil.

Lors de l'essai, l'échantillon de polymère placé dans l'appareil à température ambiante et soumis à un gradient de température jusqu'à une température plus élevée que le point fusion du polymère soit atteinte. L'appareil enregistre la variation du flux de chaleur en fonction de la température de l'échantillon. Cette variation correspond au pic endothermique de fusion ou au pic exothermique de cristallisation. La procédure de DSC élaborée à l'aide des techniciens de l'IMI pratiquée sur l'échantillon est résumée au tableau 5.7.

Tableau 5.7 Procédure de DSC

étape		**température [°C]**	**vitesse [°C/min]**
1	maintien de 20 minutes	20	–
2	1re réchauffement	20 à 300	4
3	maintien de 2 minutes	300	–
4	1er refroidissement	300 à 20	20
5	maintien de 5 minutes	20	–
6	2^{e} réchauffement	20 à 300	20

5.6.1 Détermination des températures et enthalpies de fusion

Les normes ASTM E 794–01 [4] et ASTM E 793–01 [3] et [58] décrivent la procédure à suivre pour la détermination des températures et des enthalpies de fusion et de cristallisation d'un polymère par analyse calorimétrique à compensation de puissance (DSC). Il

est d'usage de faire un cycle de DSC en commençant par une première montée en température suivie d'un refroidissement et d'une autre montée en température [58]. La première montée en température, plus lente, sert simplement à *effacer* l'historique thermique du matériau afin de le caractériser en minimisant les effets du procédé de fabrication. Le refroidissement et la seconde montée en température permettent de comparer les échantillons entre eux et de caractériser les propriétés physiques de la matrice. Le gradient de 20 °C/min est souvent présent dans la littérature et offre l'amplitude nécessaire à la caractérisation de la courbe.

Dans le cas d'un matériau semi-cristallin, les caractéristiques de température intéressantes lors d'une analyse par DSC en mode de chauffe sont la température du pic de fusion, T_m, et le retour à la courbe de réchauffement, T_{fm}. Tandis que lors d'une analyse par DSC en mode de refroidissement ce sont le début de la cristallisation, T_{ic}, et la température du pic de cristallisation, T_c. La manière d'obtenir ces valeurs est illustrée à la figure 5.9.

L'enthalpie de fusion ΔH_m et l'enthalpie de cristallisation ΔH_c sont obtenus en intégrant l'aire sous la courbe de DSC à laquelle la courbe de réchauffement ou de refroidissement a été soustraite tel qu'illustré à la figure 5.10.

5.6.2 Mesure de l'état cristallin X_c

L'évaluation de l'état cristallin se fait indirectement par la mesure de l'enthalpie de fusion du matériau [44]. On mesure la puissance nécessaire à la fusion nette du matériau, c'est-à-dire la différence entre les pics endothermiques et exothermiques de cristallisation sur l'intervalle de chaleur balayée entre l'éprouvette et un blanc de référence.

L'équation 5.1 permet le calcul de l'état cristallin X_c lors d'essais en mode de refroidissement, c'est-à-dire lors de la cristallisation du matériau.

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_S(1 - W_f)} \times 100\,\% \tag{5.1}$$

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

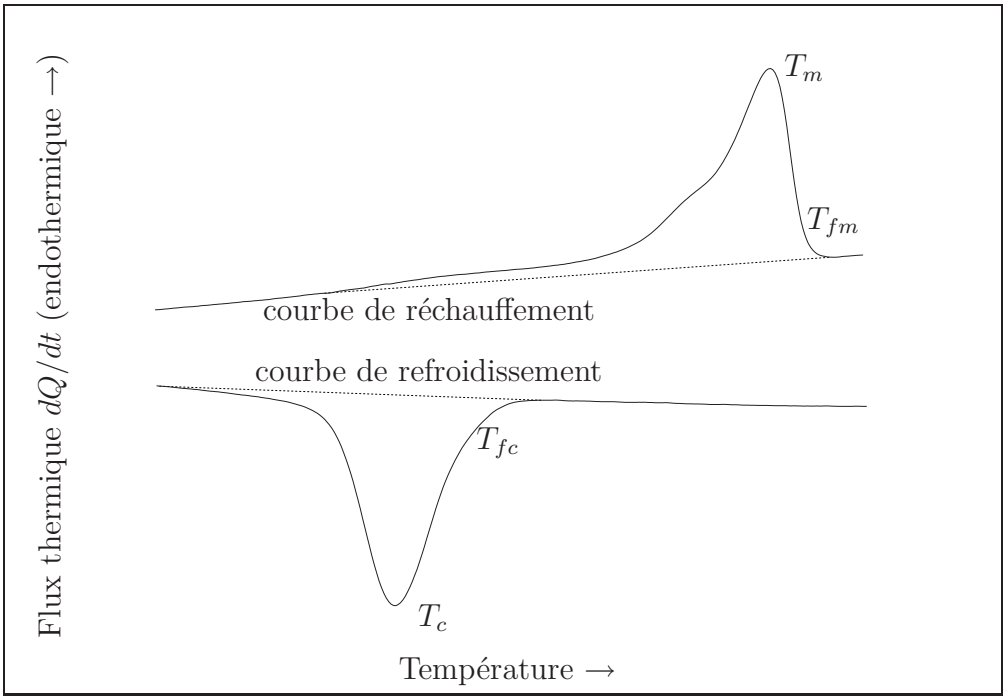


Figure 5.9 Températures de fusion et de cristallisation.

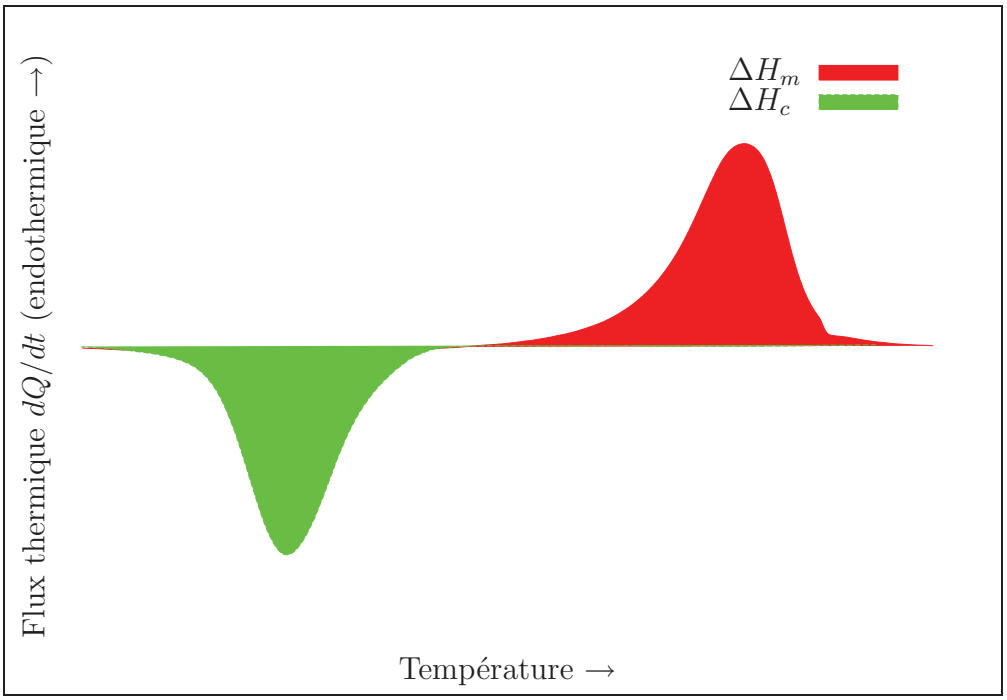


Figure 5.10 Mesure des pics endothermiques et exothermiques.

L'équation 5.2 tant à elle permet le même calcul lors d'essais en montée en température pendant la fusion du matériau.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_S(1 - W_f)} \times 100\,\% \tag{5.2}$$

L'enthalpie de fusion ΔH_m est endothermique alors que l'enthalpie de cristallisation ΔH_c est exothermique. La valeur retenue pour l'enthalpie de fusion d'un échantillon de polyamide 6 parfaitement cristallin ΔH_S est 190 J/g [80]. Dans le cas d'un matériau composite, la fraction massique de fibres W_f est également considérée. Ainsi, les propriétés obtenues lors du refroidissement et lors du réchauffement ne sont pas tout à fait les mêmes ; il n'y a pas de consensus sur quelle valeur permet d'obtenir le réel taux de cristallisation du polymère [44]. Afin de comparer avec les résultats d'autres recherches, les valeurs obtenues en mode de refroidissement (équation 5.1) et/ou en mode de chauffe (équation 5.2) seront utilisées lorsque elles sont disponibles.

5.7 Essais de traction

Les essais de traction sur les éprouvettes en polyamide 6 renforcé de verre ont été faits selon la norme ASTM D-638-03 sur une machine MTS électromécanique en utilisant un extensomètre pour la détermination du module de rigidité. Le logiciel d'acquisition et le traitement des données est *TestWorks 4* de la compagnie MTS. L'avance de la tête de la machine est réglée à 5 mm/min et un pivot est installé sur la mâchoire du haut de manière à compenser l'alignement.

Les éprouvettes sont de type ASTM type I. Les éprouvettes ont subi un séchage sous vide à 40 °C pendant plus de 48 h et elles ont été mises sous vide, dans des sacs après, avoir été sorties de l'étuve. Les sacs ont été ouverts et les éprouvettes mesurées et pesées environ 1 h avant les essais. Les conditions atmosphériques du laboratoire étaient de 25 °C et 30 % d'humidité relative alors que la norme ASTM demande des conditions de 23 ± 2 °C et 50 ± 5 %.

Les essais se déroulent de manière à ce que la cellule de charge mesure une très faible traction lors de la mise à zéro de l'extensomètre. Il faut donc faire attention d'éliminer la précontrainte de compression (≈ -90 N) après de la fermeture de mors, il faut un certain temps avant de voir afficher cette valeur.

5.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des sections d'éprouvettes fracturées ont été coupées en prenant soin de ne pas toucher les surfaces brisées. Puisque la rupture du matériau laissait partir des éclats, les éprouvettes ayant une surface rompue la plus rectiligne ont été choisies, coupées sur la longueur et placées sur le porte-échantillon du microscope. Une mince couche d'or a été appliquée par pulvérisation cathodique à l'aide d'un appareil Emitech K550X. Des images ayant un agrandissement de 6× à 3000× ont été prises. La faible conductivité du nylon, même une fois couvert d'or, ne permet pas d'autre agrandissement.

CHAPITRE 6

RÉSULTATS

Ce chapitre présente les résultats de la mesure de la distribution de la longueur des fibres broyées avant le premier recyclage, les résultats d'une analyse du cycle de vie comparant les résines nylon 6 et époxys ainsi que les résultats de DSC et des essaies de traction.

6.1 Distribution de la longueur des fibres

L'histogramme de longueur de fibres de verre représente la fréquence à laquelle une longueur de fibre est rencontrée dans un échantillon pyrolysé. Chaque bâtonnet de l'histogramme donne la fréquence de longueur située entre les bornes. La figure 6.1 illustre la longueur des fibres après le broyage des plaques en composite à fibres longues. Le

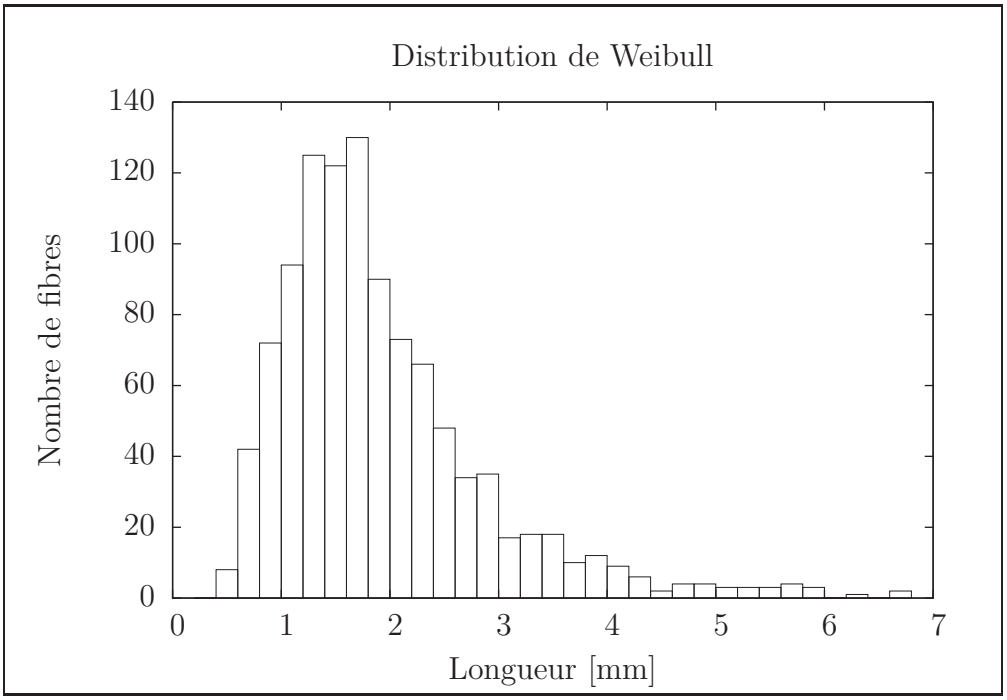


Figure 6.1 Distribution des longueurs de fibres après le broyage du composite polyamide 6/fibres de verre.

tableau 6.1 résume les caractéristiques de la fibre broyée. La longueur des fibres broyées

Tableau 6.1 Distribution de la longueur des fibres

Matériau	**longueur minimum [mm]**	**longueur moyenne [mm]**	**longueur maximum [mm]**	**écart type [mm]**
PA 6/verre broyé (longueur)	0,431	1,925	6,750	0,969
PA 6/verre broyé (largeur)	0,179	0,414	0,620	0,123

est répartie autour de la valeur moyenne de 1,925 mm avec un écart type de 0,969 mm. Les fibres sont longues de 0,431 à 6,750 mm. Elles ont été mesurées sous forme de brins, ou de « *rovings* » ayant une largeur moyenne de 0,414 mm et un écart type de 0,123 mm. Les largeurs des brins se situent entre 0,179 et 0,620 mm. La distribution de la longueur des fibres a été faite en enlevant la matrice par pyrolyse et en examinant les fibres au microscope et en comptant les fibres de chaque longueur. Plus de 1000 fibres ont été ainsi mesurées. Les fibres défaites ne faisant pas partie des brins d'une largeur n'ont pas été mesurées. Ainsi, le broyage influence davantage la longueur des brins que leur largeur. Une image typique illustre les brins mesurés à la figure 6.2.

6.2 Enthalpies et températures de fusion et cristallisation

L'expérience a été faite sur un des échantillons issus du broyage des plaques pris au hasard. Le pourcentage de nylon présent dans l'échantillon est approximativement de 23 % massique. L'aire sous la courbe des résultats de DSC est calculé en conséquence.

La courbe obtenue lors de la première montée en température comporte habituellement plusieurs pics contrairement à la seconde. Ainsi, la première montée caractérise le matériau selon le traitement thermique qu'il a subi (procédé de mise en forme). La courbe de la première montée en température à la figure 6.3 présente un pic de cristallisation à froid du polymère aux alentours de 100 °C. Ce pic disparaît à la seconde montée en température. Puisque la première montée est sensible aux conditions du procédé, il est d'usage d'utiliser la courbe de la seconde montée en température pour caractériser le ma-

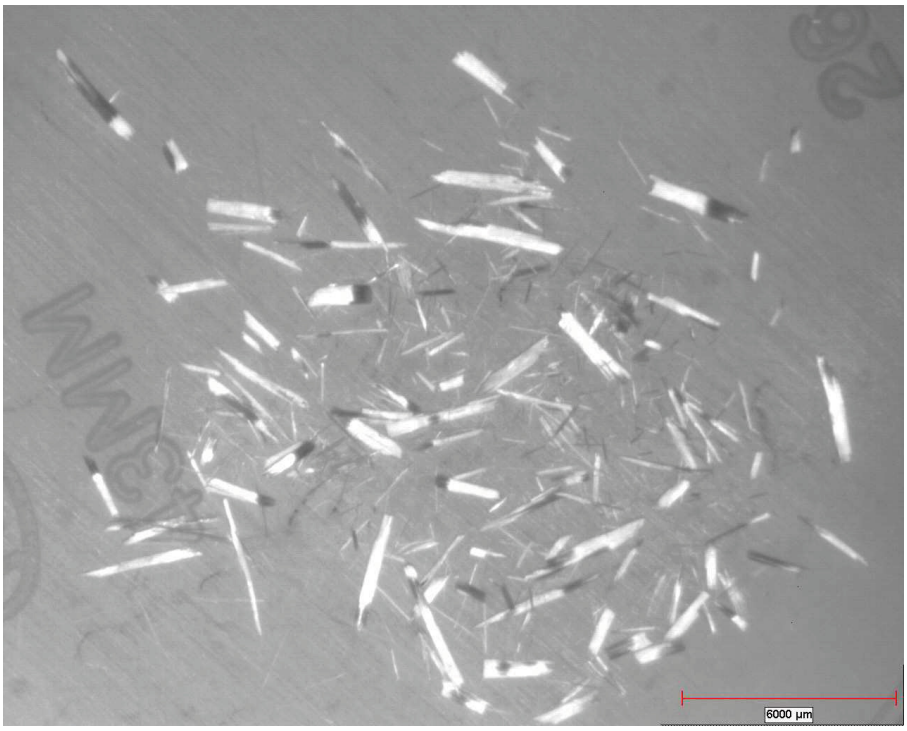


Figure 6.2 Agrandissement au microscope des brins dans la matière première broyée après pyrolyse (6000 µm).

tériau suite à une phase de refroidissement [58]. La courbe de la phase de refroidissement permet également de mesurer la température de cristallisation du matériau.

Le tableau 6.2 résume les propriétés physiques obtenues par DSC de la matière première granulé et les compare à des résultats obtenus pour des plaques similaires issues du développement du procédé d'infusion du matériau composite étudié à la TU Delft [16]. La majorité des plaques étudiées pour le recyclage ont été moulées à l'aide du procédé de plaque chauffante à une température de 170 °C [16]. L'auteur a gracieusement prêté ses données à titre comparatif ; elles sont résumées au tableau 6.2 à côté des résultats de DSC de la présente étude.

Les granulés ont une température du pic de fusion moyenne de 210 °C et une température du pic de cristallisation moyenne de 156 °C. La valeur d'enthalpie de fusion ΔH_m est

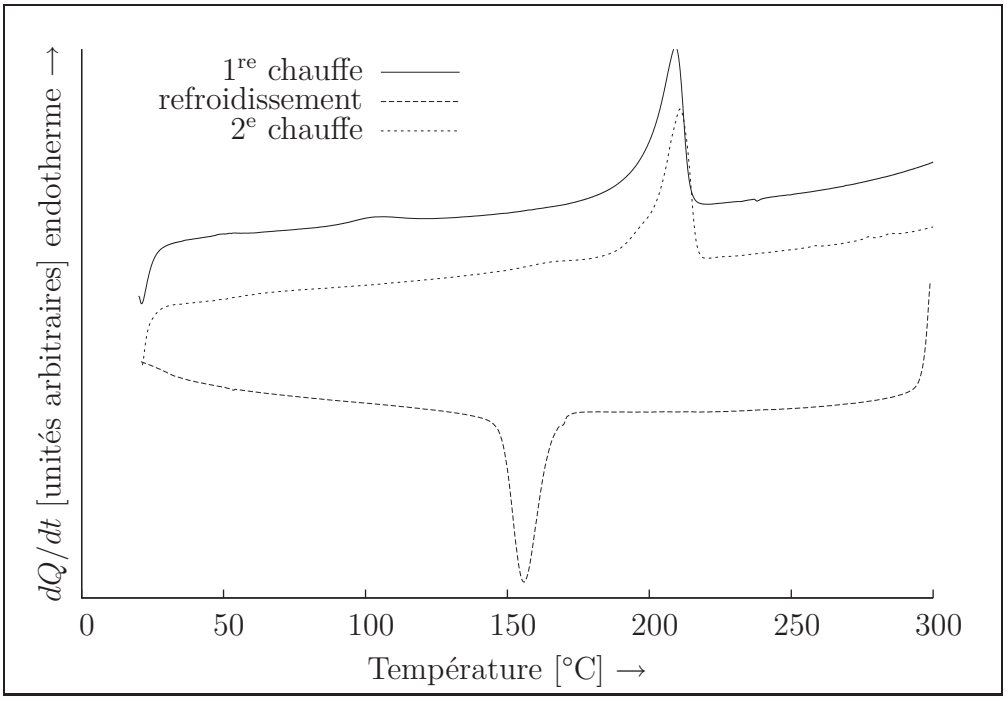


Figure 6.3 Thermogrammes de DSC de la matière première broyée.

Tableau 6.2 Propriétés physiques du APA 6 broyé

Matériau numéro TU Delft	**Granulés n° 100-01–170-01**	**Plaques 2005 n° 90-02–97-02 données internes**	**Plaques 2008 n° 240-01 et 241-01 données tirées de [16]**
T_m [°C]	210,73	216,63 ± 1,98	221,09 ± 1,67
T_c [°C]	155,93	—	—
ΔH_m [J/g]	55,64	66,47 ± 1,63	79,52 ± 9,56
ΔH_c [J/g]	48,37	—	—
X_c [%]	30,78	34,99 ± 0,86	41,85 ± 4,85

supérieure à celle obtenue pour l'enthalpie de cristallisation ΔH_c obtenue lors du balayage en refroidissement.

Le tableau 6.3 présente les informations relatives à des essais de DSC faites sur les éprouvettes recyclées par injection plastique. Il est à noter que seulement les températures ont été relevées ne connaissant pas la masse des échantillons et que les éprouvettes n'ont pas été conditionnées avant les essais. Les résultats sont donc simplement exploratoires.

Tableau 6.3 Propriétés physiques du APA 6 broyé

Matériau	APA 6[a] 1er recyclage	APA 6[a] 2e recyclage	HPA 6[b] 1er recyclage	HPA 6[b] 2e recyclage
T_{m1} [°C]	214,23	214,55	217,96	217,78
T_{m2} [°C]	214,84	214,43	218,81	219,79
T_c [°C]	179,78	182,34	185,74	186,39

[a] recyclé à partir de plaques composites et de résine APA 6 recyclée provenant de la TU Delft
[b] recyclé à partir de plaques composites de la TU Delft et de résine vierge Capron en granulés

La présence de HPA 6 dans la matrice a donc pour effet d'augmenter de 4 °C le point de fusion et de cristallisation de la matrice. Le nombre de recyclages influence très peu la température de fusion, ce qui est une indication partielle que la matrice n'est pas significativement affectée par le nombre de cycles. Cependant, la mesure de la température de transition vitreuse T_g serait un meilleur indicateur de la dégradation ou non de la matrice. Des essais de DSC avec des vitesses différentes de montée en température permettraient de mettre en évidence cette température caractéristique. Les présents essais ne permettent pas de voir cette transition.

6.3 Caractérisation des propriétés mécaniques

Le tableau 6.4 présente les propriétés mécaniques obtenues par les essais de traction. Les courbes de contrainte en fonction de la déformation correspondante à ces résultats sont illustrées à l'annexe II.

6.3.1 Effet du type de résine

C'est le paramètre qui montre le plus d'effet sur les résultats obtenus. Les éprouvettes fabriquées en HPA 6 ont un module d'élasticité, E, de l'ordre de 10 GPa et une limite à la rupture, R_m, d'environ 180 MPa, alors que celles en APA 6 ont un E près de 9,4 MPa et un R_m d'environ 150 MPa. Cela est dû à une plus grande facilité de mise en forme, les granulés de polyamide de polycondensation (HPA 6 Capron B 135 WP) étant spécialement conçus pour l'injection. D'autre part, la résine de polyaddition anionique

Rapport-Gratuit.com

Tableau 6.4 Caractéristiques mécaniques des éprouvettes de traction

	Expérience		n^b	Module d'élasticité		Résistance à la traction		Élongation à la rupture	
	Résine	l^a [mm]		$\bar{x}$ [GPa]	s [GPa]	$\bar{x}$ [MPa]	s [MPa]	$\bar{x}$ [%]	s [%]
1er recyclage	APA 6	$0,6 < l < 2$	5	9,19	0,35	143,8	3,9	2,53	0,20
	APA 6	$l > 2$	8	9,39	0,63	147,8	4,8	2,46	0,12
	HPA 6	$0,6 < l < 2$	7	9,93	0,63	179,9	7,0	2,66	0,10
	HPA 6	$l > 2$	7	10,29	0,59	182,5	7,7	2,48	0,07
2e recyclage	APA 6	$0,6 < l < 2$	8	9,12	0,20	138,7	2,0	2,74	0,12
	APA 6	$l > 2$	8	8,73	0,09	147,6	3,2	2,82	0,07
	HPA 6	$0,6 < l < 2$	5	9,51	0,46	167,8	3,3	3,29	0,03
	HPA 6	$l > 2$	4	9,44	0,16	172,2	1,4	3,28	0,10

[a] la dimension initiale des granulés
[b] le nombre d'éprouvettes pour chaque expérience

(APA 6) n'est pas adaptée spécifiquement à ce procédé, mais à l'infusion ou la coulée. La molécule de polymère est essentiellement la même dans les deux cas, mais le APA 6 ne contient aucun additif facilitant la mise en forme par injection. Il a été mis en forme dans l'optique de l'infuser dans un matériau composite à fibres continues.

Des taches claires sont visibles dans les éprouvettes faites à partir du composite et de APA 6. Les micrographies dans la section 6.4 montrent les vides présents dans ces éprouvettes. L'écart de propriété entre les deux types de résines peut donc être attribué au procédé de mise en forme des éprouvettes.

Les courbes du module d'élasticité E et de la résistance à la traction R_m à la figure 6.4 montrent que les propriétés mécaniques des éprouvettes faites à partir d'un mélange de composite recyclé et de HPA 6 vierge sont supérieures dans tous les cas étudiés.

6.3.2 Effet du nombre de cycles

Le recyclage successif influence les propriétés mécaniques du matériau. En effet, toutes les propriétés diminuent avec le nombre de cycles. La figure 6.4 illustre l'effet du nombre de cycles N sur le module d'élasticité E et la résistance à la traction R_m. Les courbes

comparent les deux types de résines, APA 6 recyclé et HPA 6 vierge, pour les conditions données et les longueurs initiales des granulés l. Le paramètre qui varie est le nombre de cycles (abscisse) et les courbes sont disposés de manière à distinguer la variation des propriétés en fonction du nombre de cycles pour les 2 familles de résine et de longueurs initiales des granulés : entre 0,6 et 2 mm et plus de 2 mm. Au total, cela fait 4 matériaux différents.

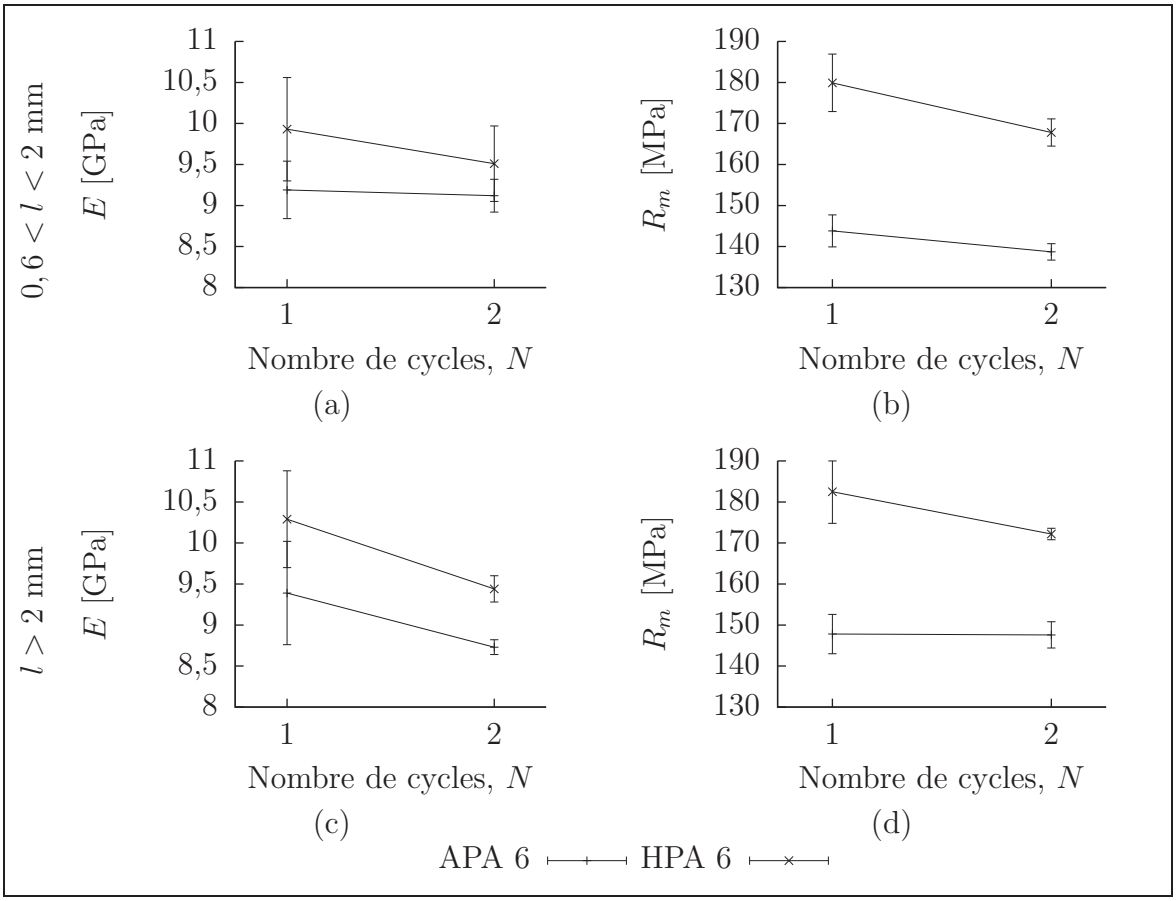


Figure 6.4 Effet du nombre de cycles N sur le module d'élasticité E et sur la résistance en traction R_m .
(a) et (b) $0,6 < l < 2$ mm et (c) et (d) $l > 2$ mm.

6.3.3 Effet de la dimension initiale des granulés

Le tamisage des granulés a pour effet de rendre le procédé de fabrication plus simple en ayant éliminé les poussières et les morceaux broyés trop grands. Les résultats indiquent que, dans la plupart des cas, les propriétés sont améliorées avec des particules initiales

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

plus longues. Ainsi, des fibres plus longues permettent un meilleur transfert de charge plus important entre la matrice et le renfort. Les propriétés se rapprochent ainsi de celles du celle du renfort même si dans un composite à fibres courtes, ce sont celles de la matrice qui dominent comparativement à un composite à fibres continues. À titre indicatif, le composite à fibres continues recyclé dans cette étude offre un module d'élasticité de 26 GPa et une résistance en traction de 495 MPa avec une élongation à la rupture de 2,4 % [80]. Le cas du second recyclage est particulier par le fait que le module d'élasticité diminue avec l'augmentation de la longueur l des granulés initiaux. C'est-à-dire que le module des éprouvettes recyclées 2 fois dont la longueur initiale des particules étaient de plus de 2 mm est plus faible que celui des éprouvettes dont la dimension initiale des particules se situait entre 0,6 et 2 mm. Ceci est d'autant plus particulier que c'est l'inverse pour le premier recyclage de ces mêmes matériaux. La courbe de la variation du module d'élasticité à la figure 6.4 (b) présente donc une pente plus importante que celui en (a). Pour ainsi dire, la longueur initiale des granulés a un effet sur le module d'élasticité en fonction du nombre de cycles.

6.4 Fractographies au microscope électronique à balayage

Les figures 6.5 et 6.6 illustrent les fractographies au microscope électronique à balayage (MEB) agrandies $\times 40$ (la ligne blanche correspond à 1 mm) pour chaque famille d'échantillon selon le type de résine de dilution et la dimension initiale des granulés.

Ces images permettent de constater que de manière générale, le renfort n'est pas distribué uniformément dans le matériau. En effet, il semble y avoir eu un écoulement dans lequel les petites particules collent à la paroi et les grosses particules passent par le centre, communément appelé « *Plug flow* ». Une étape préalable d'homogénéisation du mélange granulé recyclé/résine vierge aurait été bénéfique pour éliminer ce problème.

Les surfaces fracturées montrent également des cassures inégales qui laissent soit un creux ou une bosse ayant à peu près les dimensions des granulés. Ainsi, la figure 6.5 (a) montre

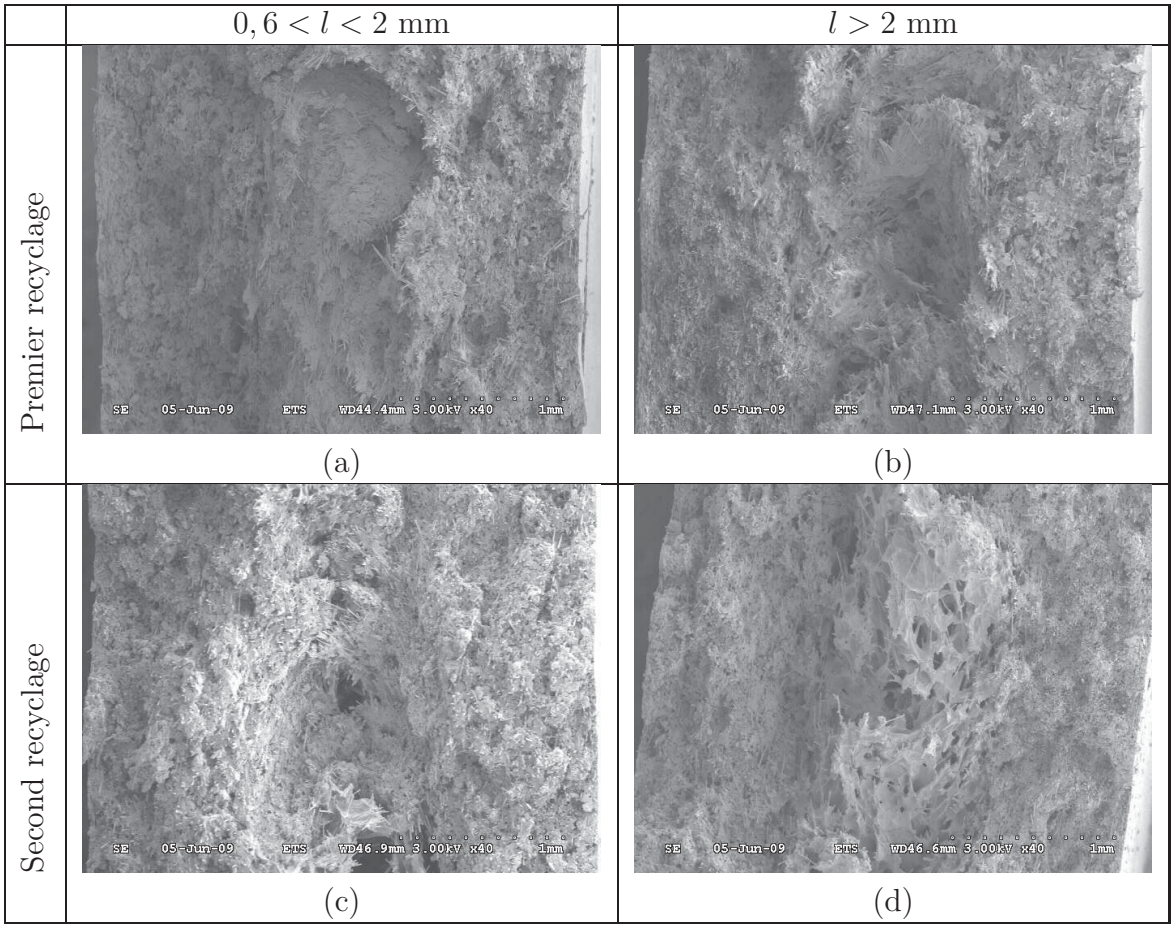


Figure 6.5 Fractographie au MEB des éprouvettes APA 6/fibres de verre selon le nombre de recyclages et la dimension initiale des particules broyées (×40).

une bosse d'à peu près 2 mm de diamètre alors que la figure 6.6 (b) montre un creux indéniablement plus grand que 2 mm.

Les images des éprouvettes faites à partir de composite recyclé et de APA6 recyclé montre des vides importants 6.5 (c) et (d). Les paramètres d'injection n'ont donc pas été optimaux pour ce matériau. Le matériau non chargé original n'étant pas optimal, il est possible que cela reflète les propriétés médiocres des composites recyclés qui en sont issues. Des zones complètement dépourvues de matériel ont été agrandies à la figure 6.7 (a) et (b). Sur ces figures, la ligne blanche correspond à 100 µm. La présence de trous est plus flagrante au second recyclage, le procédé peut donc être mis en cause.

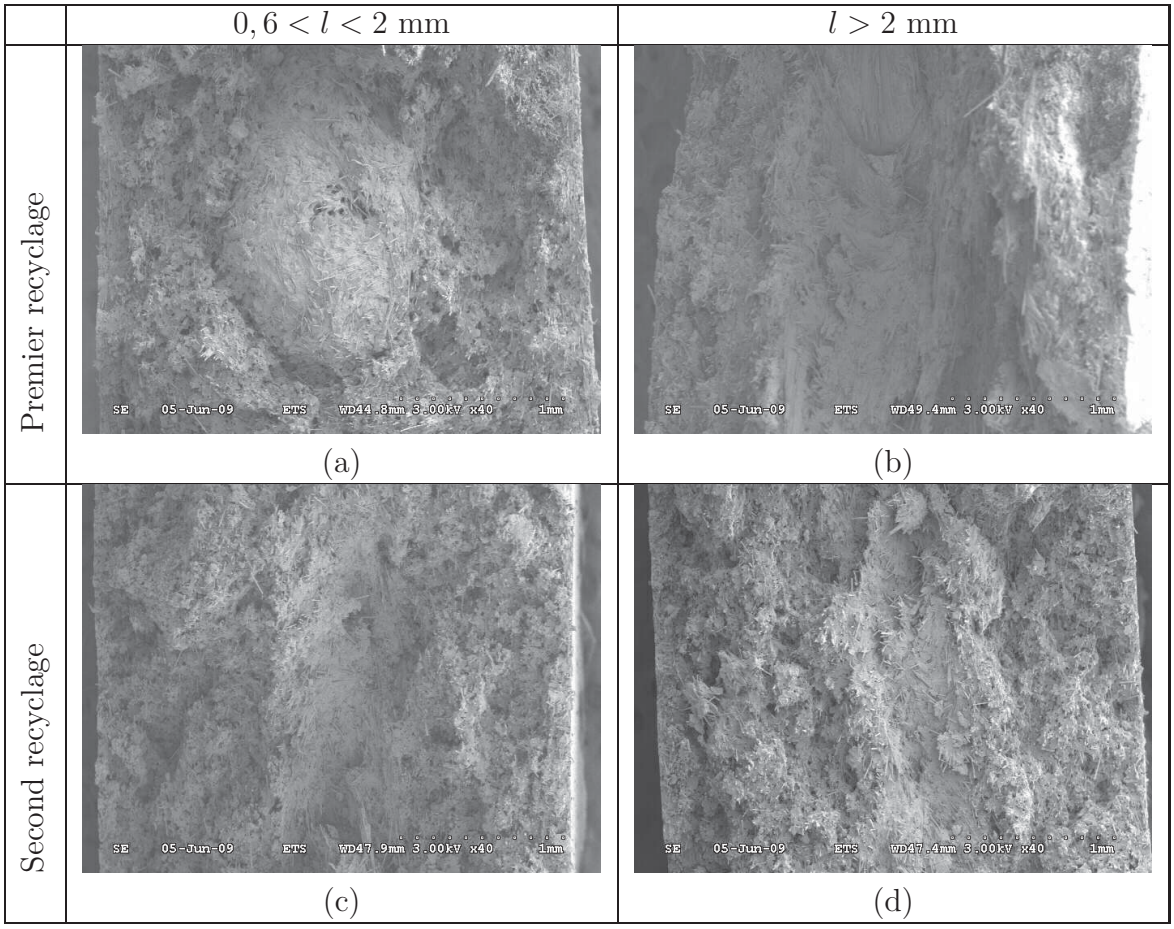
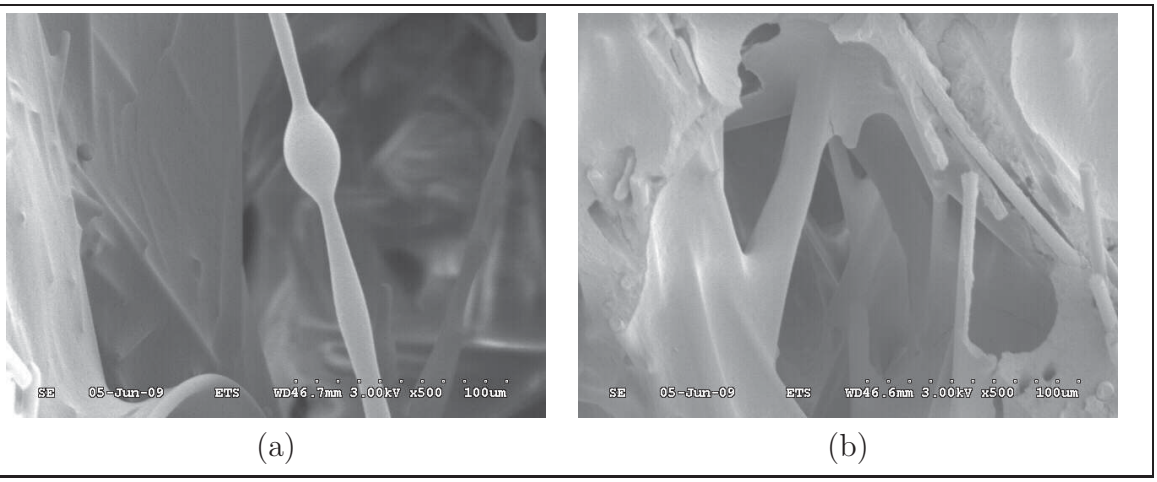


Figure 6.6 Fractographie au MEB des éprouvettes HPA 6/fibres de verre selon le nombre de recyclages et la dimension initiale des particules broyées (×40).

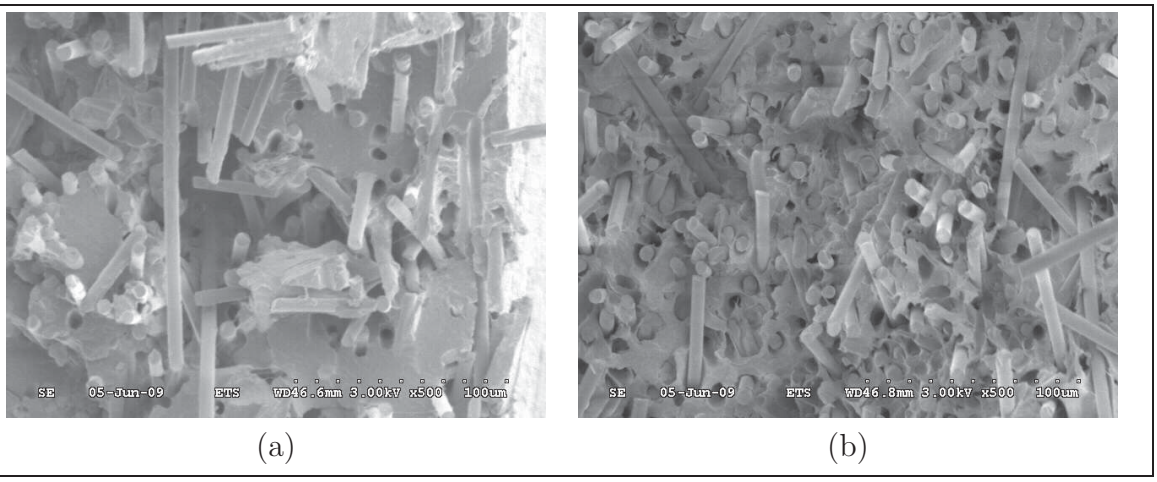
Les vides sont surtout présents pour le APA 6 recyclé 2 fois : figure 6.7 (a) $0,6 < l < 2$ mm et (b) $l > 2$ mm. La figure 6.7 (a) illustre une fibre seule recouverte de résine dans une éprouvette APA 6 et la figure (b) l'agrandissement d'une cavité importante trouvée sur le faciès de rupture.

Les figures 6.8 (a) et (b) illustrent la différence dans la distribution du renfort dans la matrice. Ces images sont prises de 2 éprouvettes différentes de APA 6 ($l > 2$ mm). Les figures 6.8 (a) et (b) proviennent respectivement du 1er recyclage et du 2^{e} recyclage, mais elles auraient bien pu venir de la même éprouvette. Elles ont été choisies, car elles



(a) (b)

Figure 6.7 Agrandissement au MEB des vides dans les éprouvettes APA 6 ($\times 500$).



(a) (b)

Figure 6.8 Agrandissement au MEB de la distribution inégale du renfort dans les éprouvettes ($\times 500$).

illustrent bien les zones ayant beaucoup de renforts (6.8 (b)) et des zones plutôt riches en résine (6.8 (a)).

La distribution de la fibre n'est donc pas optimale et les vides pourraient être minimisés avec une meilleure maîtrise du procédé d'injection. Les vides sont surtout présents dans le cas de la résine APA 6 recyclée à 100%. Cela est certainement dû au fait d'avoir mélangé

des blocs de résine ayant des propriétés différentes à la suite de tests de polymérisation du APA 6 dans le développement du procédé d'infusion thermoplastique.

L'alignement du renfort n'est pas complètement aléatoire comme il est possible de le constater à la figure 6.9 qui illustre une éprouvette moulée en HPA 6 avec $l > 2$ mm. Les granulés étant répartis non uniformément dans le matériau, il est normal de constater des zones parfaitement alignées, comme dans le composite d'origine, et d'autres complètement aléatoires à la rencontre de plusieurs granulés par exemple. La figure 6.9 (a) est agrandie $\times$500 (la ligne blanche mesure 100 µm) et la figure 6.9 (b) $\times$250 (la ligne blanche mesure 200 µm). L'orientation des fibres est inégale dans une même éprouvette.

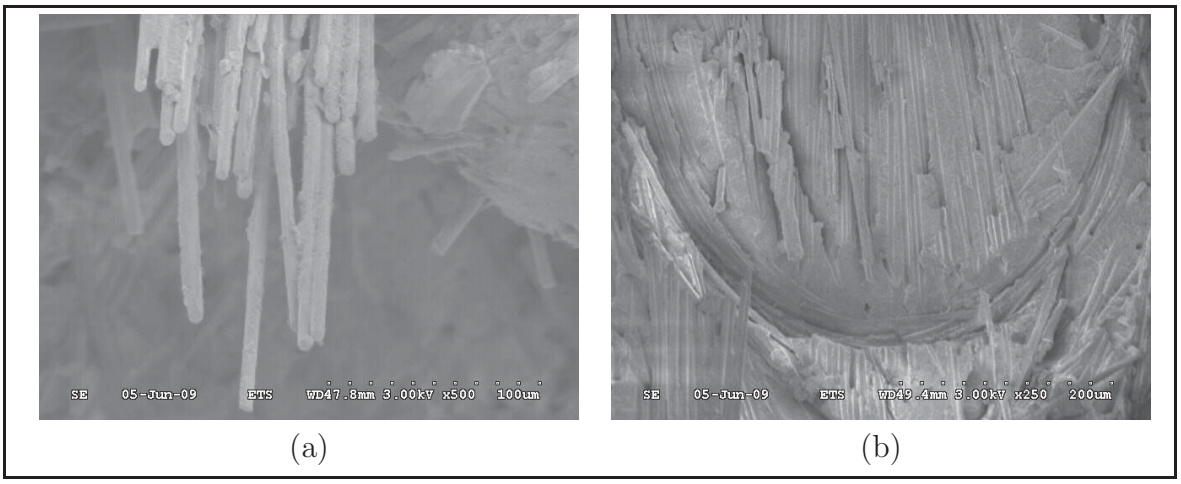


Figure 6.9 Agrandissement au MEB de l'alignement du renfort dans une éprouvette de HPA 6 ($l > 2$ mm).

6.5 Analyse du cycle de vie des résines

Globalement, le polyamide 6 a un impact sur l'environnement qui est moindre que celui de la résine époxyde. Il faut cependant tenir compte de l'effet qu'a le polyamide 6 sur l'eutrophisation des cours d'eau. Cela est sans doute lié à la fabrication de sulfate d'ammonium qui est un coproduit inévitable qui vient de la production du caprolactame. Le polyamide 6 a un moindre impact que la résine époxyde dans les catégories des problèmes respiratoires et utilisation des carburants fossiles, cependant il a un plus grand impact dans les catégories des changements climatiques et de l'acidification/eutrophisa-

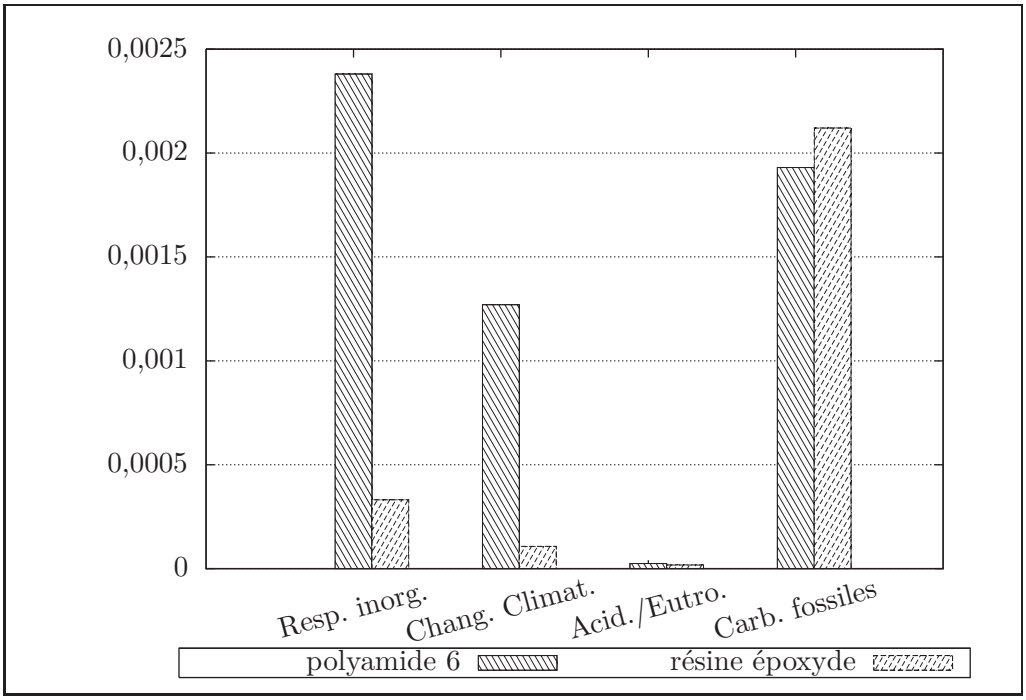


Figure 6.10 Comparaison des catégories d'impact, méthode *Éco-Indicator 99*.

tion des cours d'eau. Les autres catégories semblent négligeables pour les deux résines et ne sont pas représentées à la figure 6.10. Il est possible de conclure que, globalement, le polyamide 6 a un moindre impact sur l'environnement que la résine époxyde liquide, cependant, il est nécessaire d'approfondir l'étude en ce qui concerne la consommation énergétique la méthode de la demande cumulée en énergie (CED) décrite dans la section suivante.

6.5.1 Méthode de la demande cumulée en énergie (CED)

Puisque la méthode *Eco indicator 99* ne tient compte que des sources énergétiques ayant un impact environnemental telles la production de GES et l'utilisation des ressources pétrolières. La méthode d'énergie cumulée (Cumulative Energy Demand ou CED) est utilisée afin de comparer l'énergie déployée pour la fabrication de chaque résine.

Les résultats de cette méthode sont illustrés en proportion à la figure 6.11 et en valeur absolue à la figure 6.12. Il n'est pas recommandé de comparer 2 produits seulement en se fiant au score final, mais puisque le seul facteur considéré est la demande énergétique exprimée en unités comparables. Il est alors acceptable de déclarer que la fabrication du polyamide 6 utilise 132 MJ/kg alors que celle de la résine époxyde liquide utilise 145 MJ/kg.

Les catégories d'impact montrent que le type d'énergie nécessaire pour produire ces 2 matériaux est relativement différent. La fabrication de la résine époxyde nécessite plus d'énergie nucléaire et hydroélectrique alors que la synthèse du polyamide 6 fait intervenir davantage de carburants fossiles sous forme de gaz naturel comme on peut le constater à la figure 6.11. Ces résultats ne sont valables que dans le contexte européen où Boustead a effectué un sondage exhaustif de l'industrie des polymères. Les résultats obtenus pour le PA 6 et la résine EP laissent supposer que les installations pour chaque résine ne sont pas situées dans les mêmes pays étant donnée la différence considérable dans les émissions. De même, les procédés de synthèse sont différents et ne dépendent pas des mêmes sources énergétiques. La production du caprolactame fait partie intégrante des installations pétrochimiques de grande échelle, appelées *Verbund* chez BASF [71, 57]. Ces installations partagent leurs sources d'énergie et de matière avec d'autres produits d'usage courant tels l'ammoniac et d'autres fertilisants. Il y a donc des économies d'échelles importantes et une autonomie partielle des réseaux d'approvisionnement en électricité, ce qui veut aussi dire une utilisation importante en énergies fossiles.

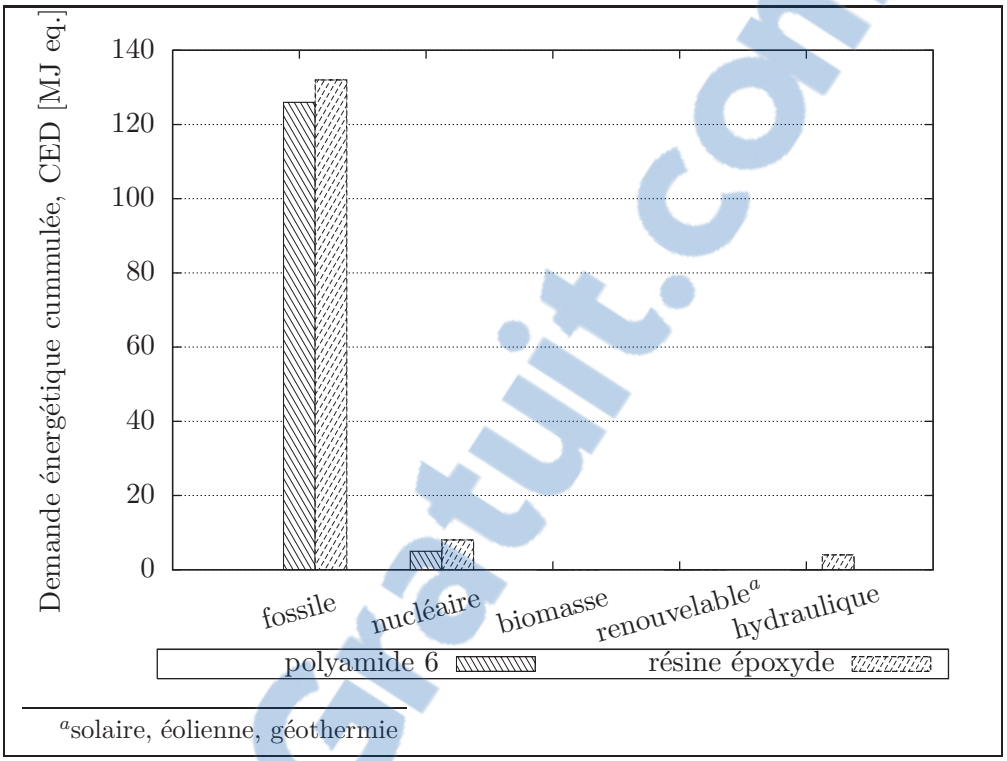


Figure 6.11 Caractérisation de la demande cumulée en énergie (CED).

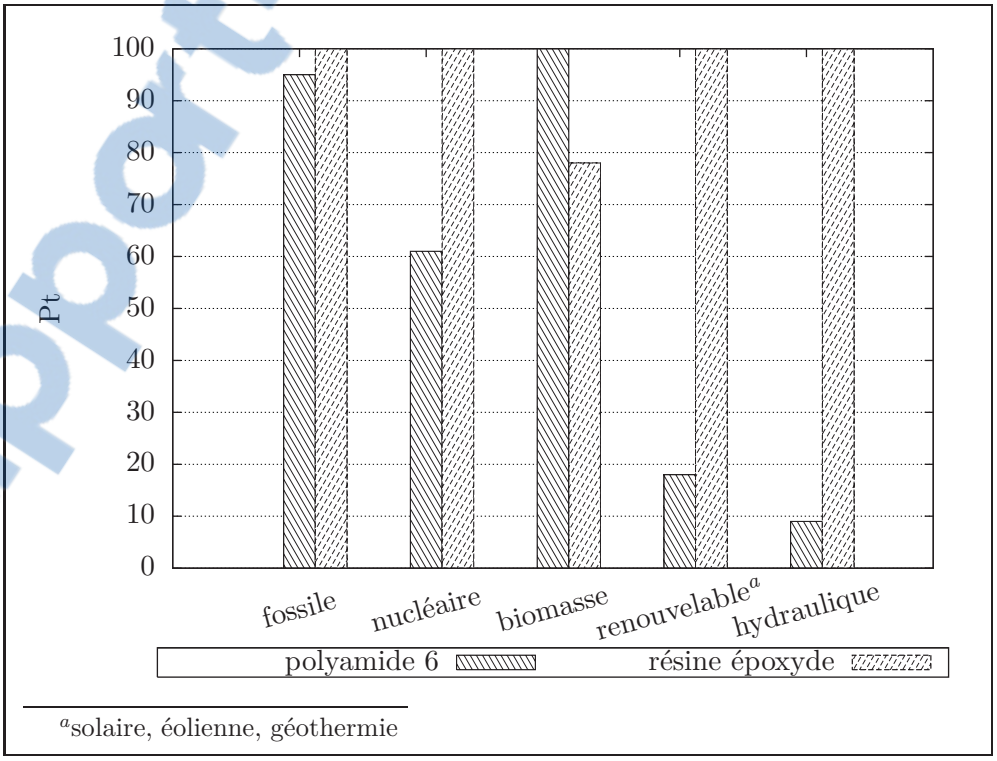


Figure 6.12 Normalisation de la demande cumulée en énergie (CED).

Rapport-Gratuit.com

CHAPITRE 7

DISCUSSION

7.1 Évolution de la longueur des fibres avec le nombre de cycles

Le tableau 7.1 résume les caractéristiques de la fibre broyée obtenues dans une étude sur le recyclage du *Twintex* faite à l'IMI [21].

Tableau 7.1 Distribution de la longueur des fibres lors du recyclage du *Twintex* Adapté de Denault (2000) [21].

Matériau	**longueur minimum [mm]**	**longueur moyenne [mm]**	**longueur maximum [mm]**
PP/verre broyé	0,02	2,17	23,5
PP/10 %verre injecté[a]	0,05	1,39	3,85
PP/10 %verre extrudé[a]	0,04	0,50	1,64

La distribution de la longueur est plus serrée suite à une injection et une extrusion que dans le cas du broyage des plaques en composites à fibres longues. Un cisaillement important relié au procédé de mise en forme a pour effet de raccourcir la longueur moyenne des fibres et de resserrer l'écart type. Ainsi après plusieurs cycles de recyclage, la distribution de la longueur des fibres se resserre autour d'une valeur plus petite telle que le démontre la figure 7.1 tirés d'une étude sur le recyclage d'un composite polyamide 6,6/fibres de carbone par injection [45].

7.2 Propriétés thermiques de du matériau recyclé

La comparaison avec les données disponibles de DSC issue de la fabrication de plaques en matériaux composites par infusion thermoplastique permet de constater que l'état a évolué depuis la fabrication des plaques étudiées. Il n'est donc possible de conclure sur la stabilité thermique de la matrice à partir de ces données. Cela est vrai même si les conditions de fabrication (température de polymérisation et procédé par plaque

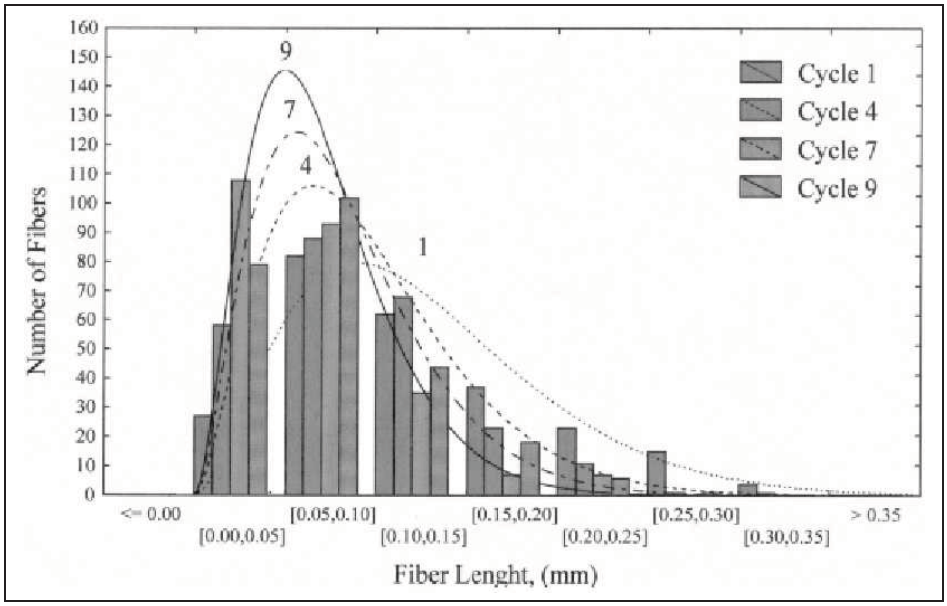


Figure 7.1 Distribution de la longueur des fibres d'un matériau composite nylon 6-6 en fonction du nombre de cycles.
Tirée de Licea-Claverie (2002) [45]

chauffante) sont les mêmes. Il sera donc nécessaire dans le futur de caractériser de nouveau la matière première recyclée si elle provient de nouvelles plaques, car le procédé aura évolué. Toutes les données dans le tableau proviennent d'éprouvettes ayant été séchées telles que moulées (« Dry-as-molded », DAM), mais il existe des différences dans la procédure de DSC (vitesse de montée en température, nombres de cycles et dimension des éprouvettes).

Bien entendue, étant donné la sensibilité du nylon aux effets de l'humidité, entre autres sur le T_g, des essais subséquents nécessiteront de sécher tel que moulé (DAM) les éprouvettes avant de procéder aux essais de DSC.

La variation de la température de cristallisation avec le nombre de cycles de recyclage peut être un indicateur de la dégradation de la matrice, cependant aucune référence n'a été trouvée à cet effet au moment d'écrire ces lignes.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

7.3 Variations de l'épaisseur des éprouvettes de traction

Le tableau 7.2 présente les valeurs moyennes ainsi que la variation des mesures de largeur et d'épaisseur obtenues pour les éprouvettes de chaque expérience. Les sections calculées dans ce tableau tiennent compte de la compensation de l'angle de démoulage. Leur valeur de la section est donc inférieure à la largeur multipliée par l'épaisseur mesurée, mais correspond à l'aire du trapèze représenté à la figure 5.8.

Tableau 7.2 Analyse dimensionnelle

	Expérience		n^b	**Largeur**			**Épaisseur**			**Section**
	Résine	l^a **[mm]**		$\bar{x}$ **[mm]**	s **[mm]**	CV **[%]**	$\bar{x}$ **[mm]**	s **[mm]**	CV **[%]**	$\bar{x}$ **[mm²]**
1er recyclage	APA 6	$0,6 < l < 2$	10	12,678	0,008	0,07	3,134	0,025	0,81	39,736
	APA 6	$l > 2$	9	12,670	0,017	0,14	3,143	0,032	1,01	39,828
	HPA 6	$0,6 < l < 2$	15	12,609	0,008	0,06	3,140	0,050	1,59	39,592
	HPA 6	$l > 2$	15	12,620	0,019,	0,15	3,141	0,051	1,64	39,644
2e recyclage	APA 6	$0,6 < l < 2$	11	12,584	0,001	0,01	3,121	0,017	0,55	39,273
	APA 6	$l > 2$	10	12,593	0,002	0,02	3,131	0,021	0,68	39,425
	HPA 6	$0,6 < l < 2$	9	12,550	0,002	0,01	3,105	0,072	2,32	38,968
	HPA 6	$l > 2$	11	12,557	0,001	0,01	3,107	0,076	2,44	39,013

[a] la dimension initiale des granulés
[b] le nombre d'éprouvettes pour chaque expérience

Le CV mesuré pour chaque éprouvette est parfois supérieur à 1 %. Par contre, très peu de points, pour une expérience donnée, sortent de la limite de 1 % de coefficient de variation. Ainsi, le tableau I.0 en annexe résume la moyenne arithmétique, l'écart type ainsi que le coefficient de variation correspondant à chaque point de mesure pour chaque expérience.

La variation entre les mesures pour chaque point pour une famille d'éprouvettes est si faible qu'elles peuvent être considérées comme ayant été moulées de façon uniforme même si l'écart type de la valeur moyenne des épaisseurs peut paraître élevé. On constate toutefois une variation considérable entre les dimensions des éprouvettes du premier recyclage et celle du second. Le matériau recyclé une seconde fois est plus homogène en apparence étant donné qu'il résulte du broyage d'un matériau ayant environ 30 %

de fibres. Le premier recyclage est un mélange de granulés n'ayant aucune fibre et un autre ayant une fraction massique de renfort d'environ 75 %. Un plus grand retrait est donc observé au second recyclage lorsqu'il y a une plus grande homogénéité. Les mêmes paramètres d'injections ont été utilisés lors des deux recyclages qui ont été faits à deux moments différents. Les conditions atmosphériques n'ont pas été notées, mais dans tous les cas le matériau a été séché selon les mêmes conditions : séché tel que moulé (DAM).

7.4 Comparaison des propriétés mécaniques avec des nylons 6 commerciaux

Le tableau 7.3 indique les propriétés mécaniques de polymères renforcés en vente sur le marché et provenant d'autres études sur le recyclage mécanique des matériaux composites thermoplastiques. Force est de constater que les propriétés obtenues lors des essais sur des éprouvettes ajoutées de résine APA 6 et HPA 6 sont similaires ou supérieures à celles des produits commerciaux. Il sera possible de constater avec les micrographies des faciès de rupture que les propriétés du APA 6 sont grandement influencées par les paramètres de fabrication et ne reflètent pas nécessairement les propriétés intrinsèques du matériau recyclé. Une meilleure connaissance du matériau avant son recyclage aiderait sans doute à obtenir des résultats satisfaisants en éliminant les manques lors de l'injection.

7.5 Effet du nombre de cycles sur le module d'élasticité

Selon Licea-Claverie [45] les propriétés s'améliorent avec les premiers recyclages jusqu'à ce qu'une longueur critique des fibres l_c soit atteinte alors les propriétés commencent à se détériorer. La figure 7.2 illustre l'évolution du module d'élasticité lors d'une succession de 9 recyclages.

Ici, les propriétés se détériorent dès le second recyclage, mais plus rapidement pour les éprouvettes ayant des particules longues. C'est comme si l'effet de plusieurs cycles était déjà ressenti et que le module diminue avant même d'avoir augmenté. L'orientation et la dispersion du renfort dans la matrice peuvent en être la cause. D'autant plus que le premier recyclage fait à partir d'un mélange hétérogène de granules chargées et non-

Tableau 7.3 Propriétés mécaniques comparatives issues de la littérature

Auteur	**Matériau**	**Méthode**	**Propriétés**[a]
Steenkamer et Sullivan [72, p. 749]	PBT neuf (W_f = 30,3 %)	ASTM D 638	E = 9,93 ± 0,21 GPa σ = 127,6 ± 1,2 MPa ϵ = 2,94 ± 0,05 %
	PBT recyclé (W_f = 28,0 %)	ASTM D 638	E = 9,72 ± 0,34 GPa σ = 120,9 ± 1,6 MPa ϵ = 2,22 ± 0,04 %
Groupe Lavergne [31, 32]	Vylon B 30 (W_f = 30 %)	ASTM D 790	E = 9,0 GPa σ = 150 MPa
	Vylon B 33 (W_f = 33 %)	ASTM D 790	E = 9,0 GPa σ = 155 MPa
Muzzy *et al.* [53, 54]	PCC-PP[b] (W_f = 30 %)	ASTM D 790	E = 4,8 ± 0,28 GPa σ = 68 ± 4,1 MPa
	PCC-PA 6 (W_f = 30 %)	ASTM D 790	E = 4,6 ± 26,1 GPa σ = 135 ± 24,4 MPa
	PCC-PA 6-6 (W_f = 30 %)	ASTM D 790	E = 5,7 ± 12,6 GPa σ = 147 ± 12,5 MPa
	PP Azdel (W_f = 30 %)	ASTM D 790	E = 4,6 GPa σ = 104 MPa

[a]dans ce tableau, les données sont présentées en valeurs moyennes ± 1 écart type
[b]PCC = tapis post-consommation recyclé

chargées alors que le second est fait à partir de l'injection de granules broyées à partir d'un seul matériau.

7.6 Analyse du cycle de vie des résines

Les nylons étant une grande famille de polymères, un inventaire de cycle de vie (ICV ou écobilan) et une analyse comparative de demande en énergie (CED) entre le polyamide 6 et la résine époxyde sont présentés ici.

La comparaison entre l'utilisation d'une matrice thermoplastique, comme le polyamide 6, offre un net avantage au niveau du recyclage comparativement à l'utilisation d'une résine époxyde. Même sans tenir compte du recyclage, les résultats de l'écobilan démontrent que la fabrication de 1 kg de polyamide-6 en granule est moins dommageable pour l'environnement selon les critères Éco-indicator 99 et la méthode CED. La fabrication de 1 kg

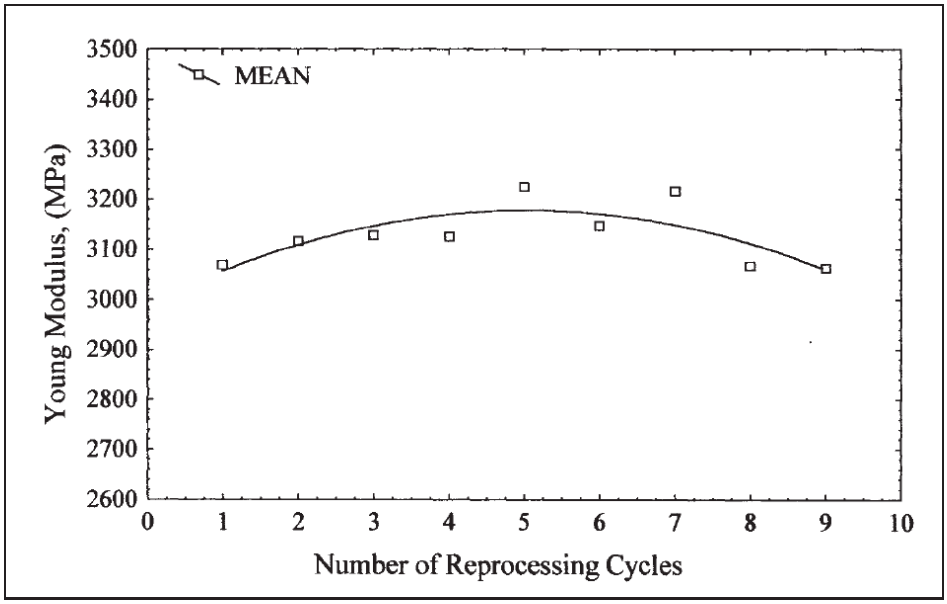


Figure 7.2 Module d'élasticité, E, en fonction du nombre de cycles d'injection, N.
Tirée de Licea-Claverie (2002) [45]

de résine époxyde liquide nécessite 145 MJ alors qu'il ne faut que 132 MJ pour 1 kg de polyamide 6. Les procédés mis en oeuvre pour la fabrication du caprolactame font par contre intervenir des catalyseurs à base d'ammoniac qui contribuent davantage à l'eutrophisation des cours d'eau que dans le cas des résines époxydes. C'est pourquoi plusieurs chercheurs oeuvrent à synthétiser le caprolactame avec des moyens moins dommageables pour l'environnement [34, 78, 79]. Ainsi, le recyclage tertiaire par voie chimique du polyamide 6 pourrait également devenir une source de caprolactame propre.

Bien entendu, les données utilisées pour l'ICV et le CED ne sont valables que dans le contexte énergétique européen recensé par Boustead. Non seulement les sources énergétiques sont-elles différentes d'une région à l'autre, mais le fait que la fabrication des polymères soit étroitement liée à la pétrochimie, il faut aussi avoir une image de cette industrie en Amérique. Les installations desservent de grands territoires et leur emplacement a un effet non négligeable sur les résultats d'une AVC ou ICV. Malheureusement, les bases de données ne permettent pas d'accéder aux détails des étapes de fabrication du matériau, mais donnent le résultat final sortant d'une *boite noire*.

7.6.1 Énergie provenant du soufre

Il est possible de constater à la figure 7.3 qu'une quantité non négligeable d'énergie nécessaire à la synthèse du nylon provient du soufre. En effet, comme le relate Boustead, la combustion du soufre provenant du charbon ou d'autres combustibles fossiles dégage de l'énergie : *« lorsqu'il y a combustion du soufre dans l'air ou en présence d'oxygène, la réaction est exothermique, alors le soufre agit comme un carburant »* [11]. Malheureusement, les produits de réaction de cette combustion, le SO_2 et le SO_3, sont responsables des pluies acides. Le fait que les sites de production du caprolactame sont associés à une coproduction inévitable de fertilisant à base de sulfate d'ammonium [11] rend évident que la fabrication du polyamide 6 génère plus de soufre. La documentation sur les données présentées par Boustead n'indique pas si le soufre alloué en énergie provient de la combustion de charbon ou de la coproduction du sulfate d'ammonium.

En examinant en détail la demande énergétique des résines, on remarque que la presque totalité de l'énergie provient de sources fossiles. Par contre, les figures 7.4 et 7.3 montrent toutes deux que cette énergie fossile provient principalement du gaz naturel.

7.6.2 Conclusion de l'écobilan

L'étude d'impact *Eco indicator 99* permet de conclure que la fabrication de 1 kg de polyamide 6 a un moindre impact sur l'environnement que la synthèse de 1 kg de résine époxyde liquide D'un point de vue strictement énergétique, la méthode de la demande cumulée en énergie (CED) permet de constater que la fabrication du polyamide 6 utilise 132 MJ/kg alors que celle de la résine époxyde liquide utilise 145 MJ/kg. Ces résultats ne sont valables qu'en considérant les hypothèses posées par Boustead [11] dans la synthèse des données en référence à l'inventaire des émissions faite auprès de l'industrie européenne des polymères. Finalement, il est possible de constater une différence notable dans les sources énergétiques utilisées et leur impact pour chaque résine.

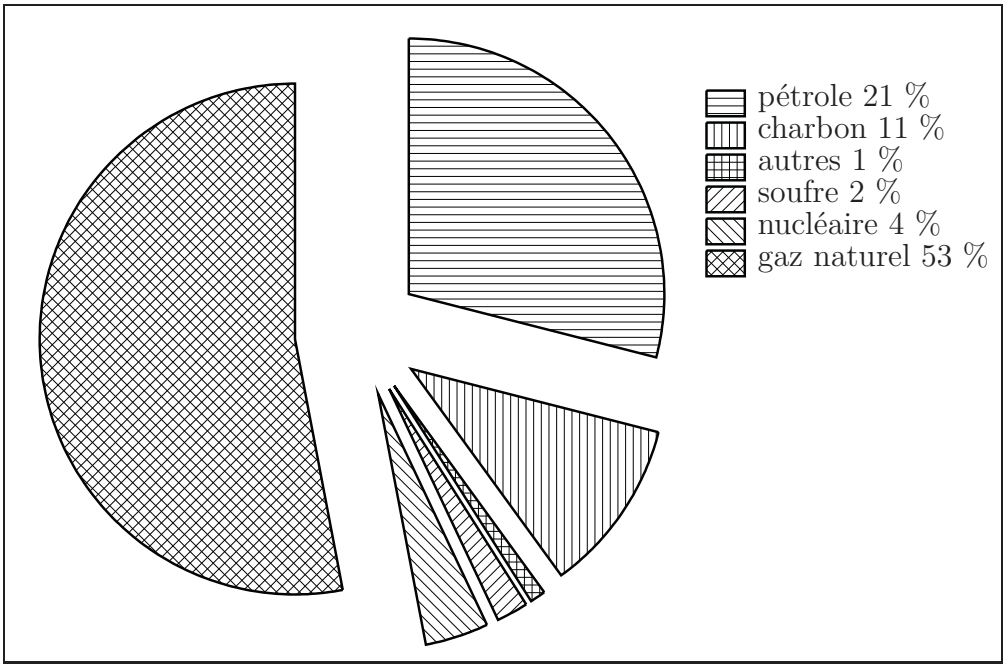


Figure 7.3 Proportion de la provenance de l'énergie nécessaire à la synthèse du polyamide 6.

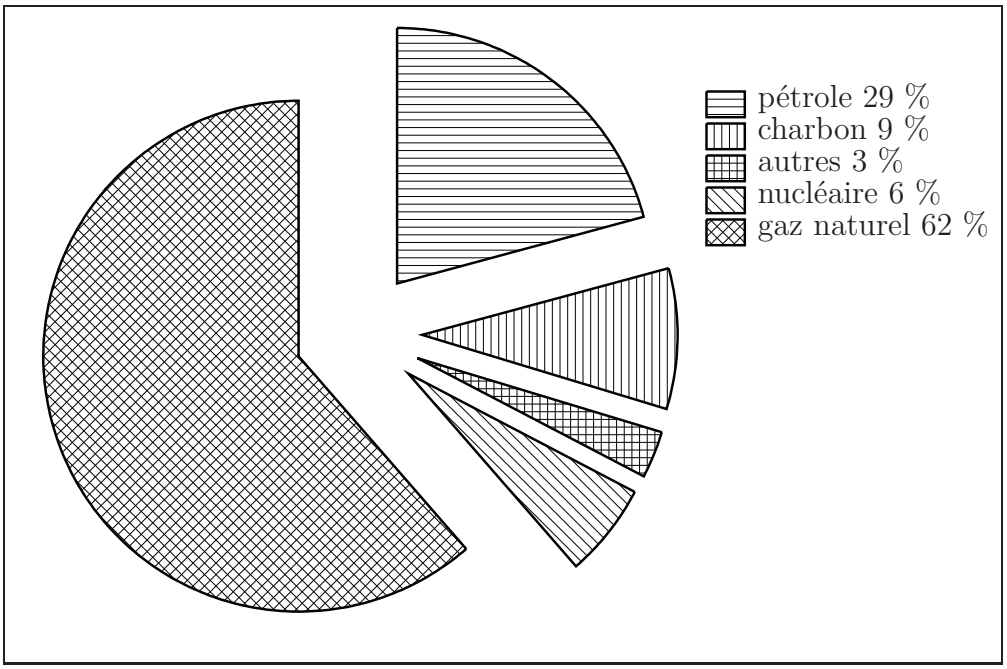


Figure 7.4 Proportion de la provenance de l'énergie nécessaire à la synthèse de la résine époxyde liquide.

CONCLUSION

La croissance de l'industrie éolienne fait en sorte qu'une quantité phénoménale de matériaux composites devra être disposée dans les années à venir. La mise en place d'installations de recyclage est amplement justifiée. Les éoliennes étant de plus en plus massives et les parcs situés près des zones habitées, la récupération de grandes quantités de matières justifie davantage l'exploitation du gisement en le recyclant.

En utilisant des matériaux composites à matrice thermoplastique, l'industrie éolienne se donne plus de possibilités de recyclage des pales qu'en utilisant les résines thermodurcissables qui ne se recyclent que sous forme de charge, de produits chimiques (recyclage tertiaire) ou d'énergie de combustion (recyclage quaternaire). Le recours à l'analyse du cycle de vie (ACV) de la méthode de la demande cumulée en énergie (CED) permet de situer les polyamides et les résines époxydes relativement à leur impact environnemental respectif. Ainsi, seulement 20 % de l'énergie nécessaire à la fabrication des résines peut être récupérée dans l'énergie de combustion des pales d'éoliennes en fin de vie utile. Les composites thermoplastiques ont l'avantage de pouvoir aussi être réutilisés pour fournir des propriétés similaires à leur première utilisation (recyclage primaire et secondaire). Quoique plusieurs procédés de recyclages chimiques et thermiques existent pour la récupération du monomère du polyamide 6, ce qui permettrait un recyclage en boucle fermée des pales, la présente étude porte sur un recyclage mécanique par broyage/injection. Là où le recyclage des matériaux composites thermoplastiques se démarque réellement, c'est dans le fait qu'il offre l'avantage de contenir à la fois un renfort (contrairement aux polymères) et de contenir un polymère recyclable (si on le compare aux composites thermodurcissables).

Le matériau composite développé par la TU Delft pour la fabrication de pales d'éoliennes et recyclé sous forme d'éprouvettes de traction ASTM type I. L'ajout de polyamide 6 vierge au composite broyé est par contre nécessaire afin d'obtenir un taux de fibres d'environ 30 % compatible avec le procédé de mise en forme par injection plastique. Cette

résine peut tout aussi bien être vierge ou recyclée, mais un meilleur contrôle de la qualité doit être fait dans le cas d'une résine recyclée. Des deux familles de résines de dilution étudiées, l'ajout d'un polyamide 6 de polycondensation (HPA 6) commercial s'est avéré être le plus concluant puisqu'il est plus facile à mettre en forme que le polyamide 6 de polyaddition (APA 6) recyclé à partir des essais de polymérisation par coulée ou infusion à TU Delft. Le nombre de recyclages a eu l'effet escompté sur les propriétés, c'est-à-dire qu'après 2 cycles, une perte de 1 à 8 % du module d'élasticité E et de la résistance en traction R_m. Le paramètre de la longueur initiale des particules s'est révélé critique dans la compréhension du phénomène de scission et de la dispersion des fibres lors des recyclages successifs. Ces phénomènes régissent en quelque sorte le transfert de charge entre la fibre et la matrice. En recyclant 2 fois le composite fait à partir de particules plus grandes (plus de 2 mm), le module d'élasticité chute dramatiquement d'un recyclage à l'autre alors que la résistance à la traction reste la même.

Globalement, les propriétés du composite polyamide 6/verre recyclé permettent d'envisager son utilisation pour diverses applications où l'on retrouve des plastiques renforcés neufs. Le module d'élasticité du matériau recyclé passe de 26 GPa à 10 GPA et la résistance en traction de 495 MPa à 180 MPa. Puisque les propriétés du matériau original ne peuvent être conservées, mais l'étude démontre qu'il est possible d'obtenir des propriétés mécaniques (E et R_m) équivalentes à du nylon 6 renforcé de 30 % de fibres de verre neuf.

Il est donc envisageable de penser produire un jour des pièces de voiture, par exemple, en nylon injecté à partir d'anciennes pales d'éoliennes recyclées.

Rapport-Gratuit.com

RECOMMANDATIONS

Les recommandations présentées ici sont plutôt des suggestions de travaux de recherche en lien avec le recyclage du composite polyamide 6/verre à l'ÉTS et du maintien de la collaboration avec la TU Delft qui développe ce matériau. Voici donc les suggestions de poursuite de l'étude du recyclage de ce matériau qui se déclinent sous la forme de différents projets.

7.7 Poursuite du recyclage mécanique par broyage/injection

Le procédé de recyclage utilisé dans cette étude omet l'homogénéisation de la matière première à l'aide d'un mélangeur ou d'une vis d'extrusion par souci de simplicité et de disponibilité des ressources. Cette étape peut dorénavant être empruntée avec la collaboration de M. Ngô qui possède le matériel nécessaire au laboratoire de composite de l'ÉTS. Comme dans le cas de l'injection thermoplastique, le mélange et l'extrusion à un effet considérable sur la longueur des fibres et la scission des chaînes dans le polymère. En effet, le cisaillement y est encore plus élevé que dans une presse à injection, mais le matériau devient plus facile à mettre en marché. Une compréhension plus approfondie de la micromécanique des matériaux composites à fibres courtes et l'effet des recyclages successifs serait nécessaire à la poursuite d'une telle avenue. Ainsi, plus de temps devrait être passé devant un microscope afin de caractériser la distribution des longueurs de fibres.

7.8 Moulage par compression de panneaux composites recyclés

Deux effets sont en jeu dans la détérioration des propriétés des polymères renforcés dans une presse d'injection : le cisaillement et des fibres et le refroidissement de la matrice. Les presses d'injection sont conçues pour fonctionner rapidement, contrairement au procédé d'infusion du matériau composite à fibres continues où une phase de refroidissement lent permet d'obtenir un état cristallin optimal.

Un procédé ayant des effets moins importants, tels le moulage par compression devrait être envisagé dans des travaux futurs. Un taux de renfort plus élevé et des particules plus longues assureraient des propriétés mécaniques plus intéressantes. Si le procédé le permet, un taux de renfort identique au matériau d'origine pourrait être envisagé. Le défi dans ce type de recyclage sera d'obtenir une bonne dispersion et d'optimiser la longueur de fibres.

Dans les deux cas, la difficulté sera de trouver les applications qui correspondent au procédé étudié : pièces automobiles, panneaux de construction, bois synthétique pour mobilier urbain. Un exemple d'utilisation de bois synthétique est illustré à la figure 7.5.

Figure 7.5 Balcon luxueux en plastibois.
Tirée du site Internet de Trex Company, Inc.

7.9 Valorisation chimique

La valorisation chimique du polyamide 6 afin de recouvrir le caprolactame faisait l'objet des études préliminaires des études préliminaires du recyclage des pales d'éolienne fabriquées avec ce matériau. Cette filière ce recyclage comporte plusieurs avantages, notamment pour le procédé utilisé par la TU Delft, surtout dans le cas d'un recyclage en boucle fermée [80], c'est-à-dire qui utilise ses propres déchets en fin de vie comme ma-

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

tière première dans le procédé de fabrication d'un produit à très haute valeur ajoutée. Le recyclage chimique du caprolactame entrerait alors en compétition avec sa production actuelle qui fait intervenir la production de sulfate d'ammonium vendu aux producteurs agricoles. Le recyclage chimique des pales d'éoliennes pourrait ainsi s'intégrer dans celui des polyamides textiles. Ainsi, le recyclage en boucle fermé des pales d'éoliennes permettrait l'utilisation d'autres déchets polyamide (emballages, textiles, tapis, pièces de voiture, etc.). Différents procédés de dépolymérisation semblent offrir de bons rendements dans la documentation présentée avec ce travail (thermolyse, hydrolyse, pyrolyse, etc.), cependant, leur mise en oeuvre demande des installations spécialisées permettant, entre autres, de soutirer les produits de réaction en atmosphère inerte à haute température.

À ma connaissance, il n'y a pas les installations nécessaires pour procéder au recyclage chimique des polymères à l'ÉTS. Cependant, un partenaire industriel ayant les installations nécessaires permettrait, par exemple, de construire un pilote à cet effet.

7.10 Caractérisation des effets environnementaux

Les éoliennes seront installées en mer pendant 20 ans, une simulation réaliste du vieillissement devra être faite pour savoir comment le matériau va se comporter lors du recyclage. Il faudra également prévoir les effets des corps étrangers sur les pales d'éoliennes (saletés, sel de mer, humidité) sur le procédé de recyclage. Les procédés de recyclage chimique sont souvent sensibles à leur présence, car ils consomment inutilement les substances réactives nécessaires à la réaction (acides, catalyseurs).

7.11 Maintien des partenariats établis

Le lien l'Institut des matériaux industriels devrait être renforcé afin de bénéficier davantage de leur expérience dans le recyclage des matériaux composites thermoplastique. L'hébergement de chercheurs au sein même de l'IMI serait un avantage considérable à l'accès à des techniques et des connaissances de pointe dans différents domaines, notamment dans la mesure de la dispersion des fibres dans un matériau composite à fibres

courtes. Il faut toutefois noter que les activités de recherche à l'IMI sont maintenant concentrées dans le développement de polymères et de composites biodégradables et que la question du recyclage des composites thermoplastiques est quelque peu démodée. Le rôle de la STEPPE-ÉTS ne peut qu'être consolidé dans la poursuite de projets de recyclage des matériaux composites, surtout dans le cadre de l'exploration des procédés de recyclage par voie chimique ou thermique.

ANNEXE I

ANALYSE DIMENSIONNELLE DES ÉPROUVETTES

Tableau I.0 Analyse dimensionnelle des points de mesure des éprouvettes
avec $\bar{x}$ et s exprimés en mm, CV en %

	Formulation	l	n			e_1	e_2	e_3	e_4	e_5	e_6	e_7	e_8	e_9	l_1	l_2	l_3
1er recyclage	APA 6	$0,6 < l < 2$	10	$\bar{x}$	[mm]	3,150	3,098	3,163	3,149	3,095	3,157	3,144	3,104	3,149	12,755	12,763	12,743
				s	[mm]	0,008	0,009	0,011	0,006	0,010	0,008	0,005	0,009	0,004	0,017	0,015	0,011
				CV	[%]	0,26	0,28	0,34	0,21	0,31	0,24	0,16	0,29	0,13	0,13	0,12	0,09
	APA 6	$l > 2$	9	$\bar{x}$	[mm]	3,173	3,099	3,177	3,162	3,100	3,171	3,153	3,100	3,157	12,767	12,725	12,744
				s	[mm]	0,028	0,031	0,024	0,018	0,016	0,019	0,012	0,009	0,010	0,045	0,091	0,013
				CV	[%]	0,87	1,01	0,77	0,55	0,52	0,61	0,38	0,30	0,33	0,35	0,72	0,10
	HPA 6	$0,6 < l < 2$	15	$\bar{x}$	[mm]	3,186	3,081	3,194	3,172	3,074	3,179	3,155	3,060	3,158	12,691	12,688	12,674
				s	[mm]	0,013	0,015	0,011	0,010	0,012	0,009	0,005	0,011	0,003	0,037	0,030	0,024
				CV	[%]	0,41	0,50	0,35	0,33	0,41	0,27	0,17	0,36	0,11	0,29	0,24	0,19
	HPA 6	$l > 2$	15	$\bar{x}$	[mm]	3,187	3,082	3,199	3,172	3,071	3,182	3,157	3,060	3,162	12,722	12,687	12,677
				s	[mm]	0,008	0,015	0,011	0,008	0,013	0,010	0,004	0,015	0,005	0,045	0,032	0,021
				CV	[%]	0,26	0,50	0,35	0,26	0,43	0,31	0,13	0,49	0,17	0,35	0,25	0,17
2e recyclage	APA 6	$0,6 < l < 2$	11	$\bar{x}$	[mm]	3,131	3,096	3,144	3,126	3,099	3,141	3,121	3,100	3,129	12,658	12,660	12,659
				s	[mm]	0,013	0,016	0,013	0,008	0,008	0,009	0,005	0,005	0,002	0,008	0,009	0,008
				CV	[%]	0,43	0,52	0,43	0,27	0,27	0,28	0,17	0,15	0,06	0,07	0,07	0,06
	APA 6	$l > 2$	10	$\bar{x}$	[mm]	3,145	3,093	3,160	3,140	3,110	3,152	3,132	3,106	3,139	12,665	12,670	12,671
				s	[mm]	0,023	0,034	0,023	0,013	0,013	0,014	0,007	0,006	0,007	0,014	0,008	0,003
				CV	[%]	0,72	1,10	0,72	0,41	0,43	0,45	0,21	0,18	0,23	0,11	0,06	0,02
	HPA 6	$0,6 < l < 2$	9	$\bar{x}$	[mm]	3,160	3,011	3,177	3,149	3,008	3,164	3,135	2,994	3,148	12,627	12,625	12,623
				s	[mm]	0,005	0,012	0,007	0,004	0,013	0,006	0,004	0,010	0,003	0,005	0,003	0,004
				CV	[%]	0,16	0,41	0,21	0,14	0,42	0,19	0,12	0,32	0,09	0,04	0,02	0,03
	HPA 6	$l > 2$	11	$\bar{x}$	[mm]	3,166	3,015	3,185	3,150	3,012	3,167	3,137	2,980	3,150	12,632	12,633	12,631
				s	[mm]	0,008	0,011	0,010	0,004	0,008	0,007	0,003	0,008	0,004	0,006	0,007	0,004
				CV	[%]	0,24	0,36	0,31	0,14	0,28	0,21	0,11	0,25	0,13	0,05	0,06	0,03

ANNEXE II

COURBES CONTRAINTES-DÉFORMATION

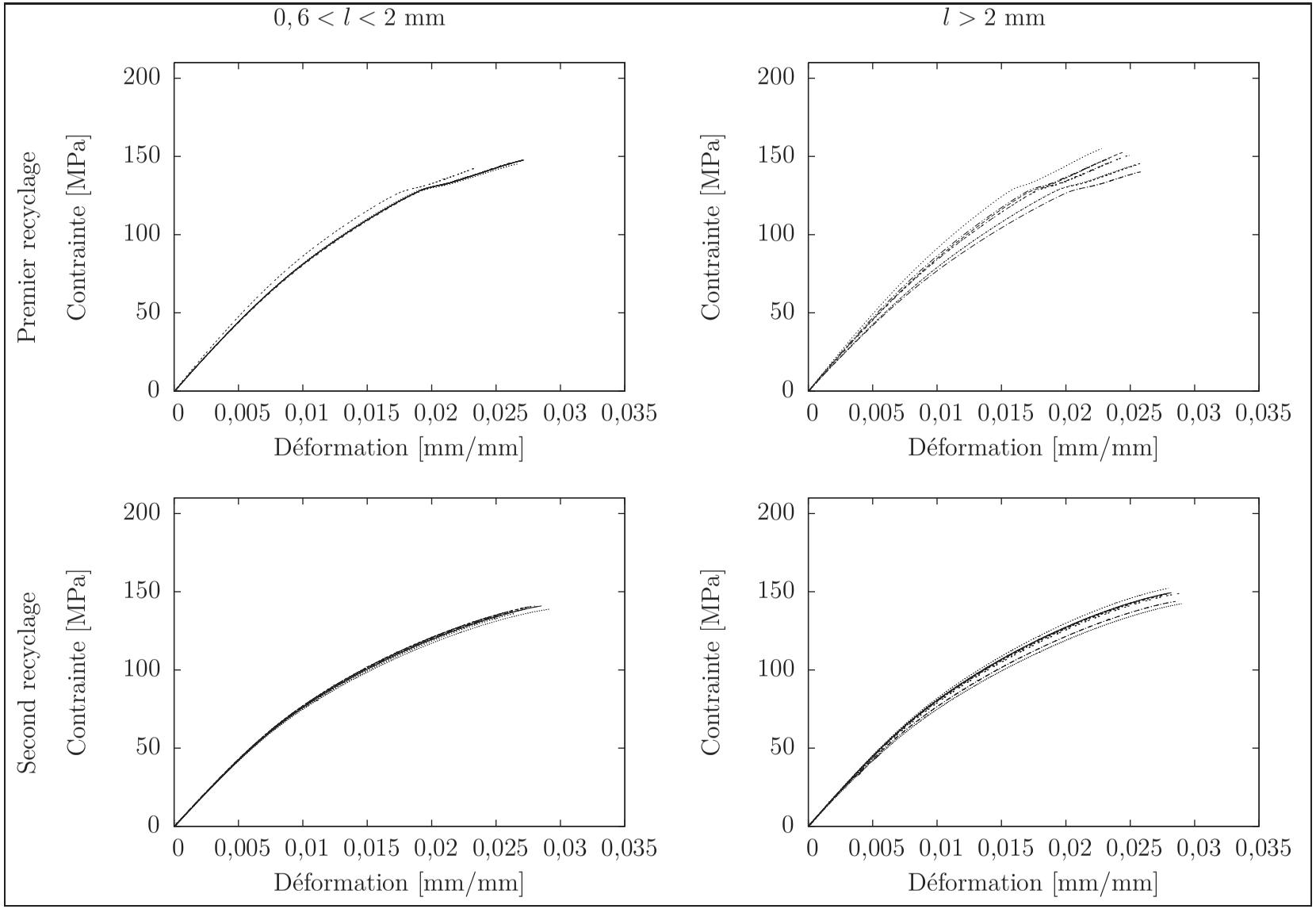


Figure II.0 APA 6/fibres de verre.

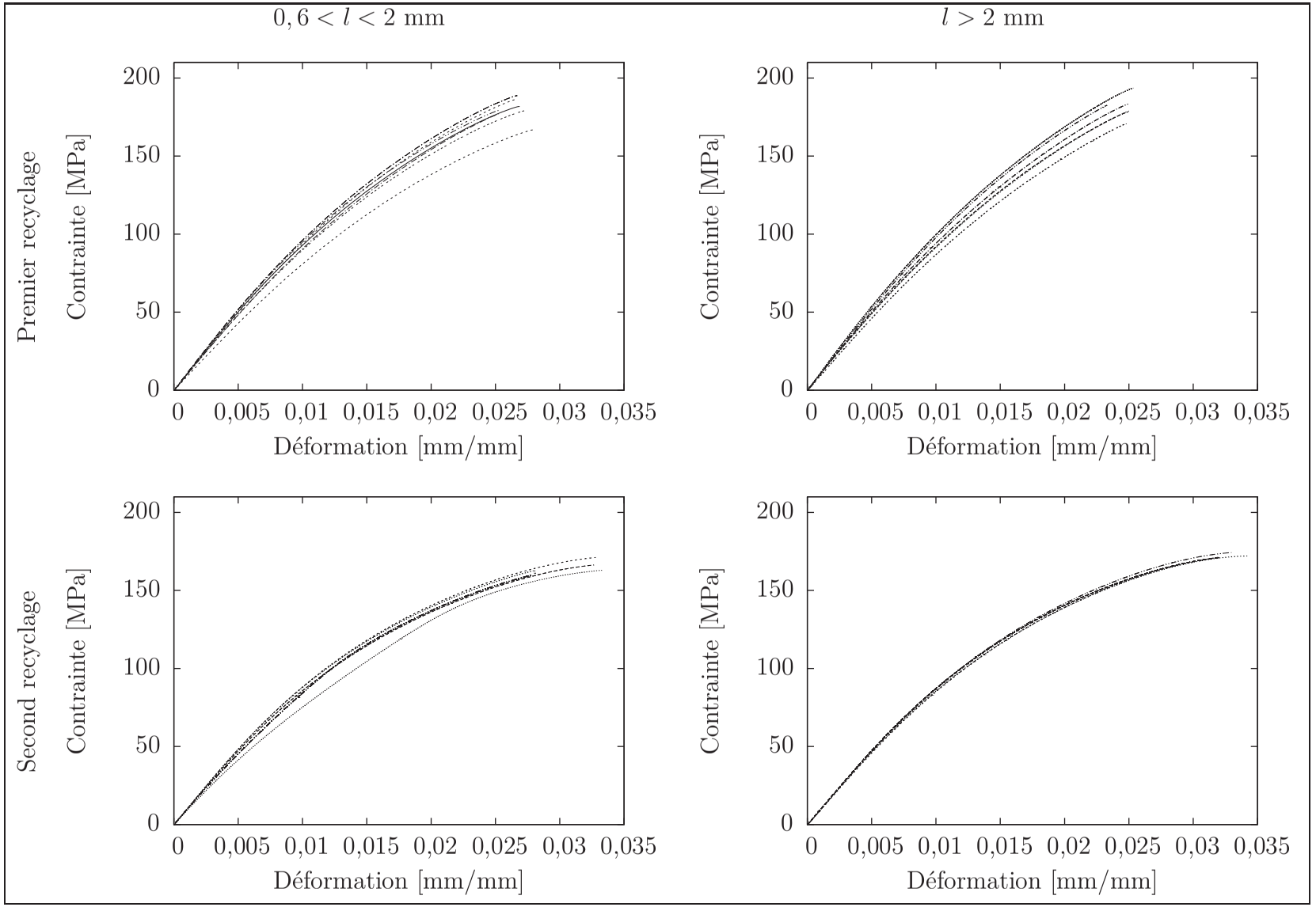


Figure II.0 HPA 6/fibres de verre.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Gérard Antonini. Traitements thermiques des déchets : Processus thermochimiques. In *traité Environnement*, n° G 2 050. Techniques de l'Ingénieur, octobre 2003. 16 p.

[2] Michael F. Ashby. « *Materials and the environment* », In *Materials Selection in Mechanical Design*, Chapitre 16, pages 417–437. Elsevier, Oxford, 3e édition, 2005.

[3] ASTM International. *Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Diffential Scanning Calorimetry.* Norme internationale ASTM E 793–01, ASTM International, 2001. 3 p.

[4] ASTM International. *Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis.* Norme internationale ASTME 794–01, ASTM International, 2001. 3 p.

[5] ASTM International. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.* Norme internationale ASTM D 638–03, ASTM International, West Conshohocken, PA (É.-U.), 2003. 15 p.

[6] Crispin Aubrey, Christian Kjaer, Corin Millais et Sven Teske. *WIND FORCE 12 : A blueprint to achieve 12% of the world's electricity from wind power by 2020.* Rapport Technique, Association européenne de l'énergie éolienne (EWEA), juin 2005. 52 p.

[7] Crispin Aubrey, Angelika Pullen, Arthouros Zervos et Sven Teske. *Perspectives mondiales de l'énergie éolienne 2006.* Rapport Technique, Conseil mondial de l'énergie éolienne (GWEC), septembre 2006. 60 p.

[8] Gérard Bertolini. *Économie des déchets : des préocupations croissantes de nouvelles règles de nouveaux marchés.* environnement. Edition Technip, Paris, 2005. 188 p.

[9] Pierre Blondeau. *De l'atome au polymère.* Starno éditeur, Collège de Saint-Jérôme, Saint-Jérôme, 1995.

[10] Martin Booij. *Sustainable closed loop system for Recycling of Carpet Materials.* Rapport de synthèse pour publication BE-95-1337, RECAM, Carpet Recycling for Europe, 1999. 16 p.

[11] Ian Boustead. *Eco-profiles of the European Plastics Industry : Methodology.* Rapport Technique, PlasticsEurope, mars 2005.

Rapport-Gratuit.com

[12] Conchúr Ó Brádaigh. « First recyclable wind blade to be developed ». *Reinforced plastics*, page 8, novembre 2004.

[13] Dietrich Braun, Rainer Disselhoff, Christian Guckel et Gerhard Illing. « Chemical (Tertiary) Recycling of Fibreglass Reinforced Polyamide-6 [Rohstoffliches Recycling von glasfaserverstärktem Polyamid-6] ». *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 73, n° 3, pages 183–190, 2001.

[14] M. Braun, A.B. Levy et S. Sifniades. « Recycling nylon 6 carpet to caprolactam ». *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 38, n° 3, pages 471–484, 1999.

[15] Alasdair Cameron et Eize de Vries. « Top of the list : A quick look at how the major turbine companies fared in 2005 and what's in store for 2006 ». *Renewable Energy World Magazine*, vol. 9, n° 1, pages 1–8, janvier 2006.

[16] Jean-François Charron, Julie J.E. Teuwen, Simon Joncas, Harald E.N. Bersee et Henri Champliaud. « Vaccum infused anionic polyamide-6 composites : A comparison study between different mould heating strategies ». In *Proceedings of the American Society for Composites — Twenty-fourth Technical Conference*, Newark, DE (É.-U.), septembre 2009. in press.

[17] Simon Choumer et Chantal Nivert. Moulage des composites par procédés R-RIM et S-RIM. In *traité Plastiques et Composites*, n° AM 5 250. Techniques de l'Ingénieur, 2002. 11 pages.

[18] Simon Choumer et Chantal Nivert. Moulage des composites par procédés RIM. In *traité Plastiques et Composites*, n° AM 3 715. Techniques de l'Ingénieur, 2002. 10 pages.

[19] Stefan Czernik, Carolyn C. Elam, Robert J. Evans, Robert R. Meglen, Luc Moens et Kuniyasu Tatsumoto. « Catalytic pyrolysis of nylon-6 to recover caprolactam ». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 46, n° 1, pages 51–64, juin 1998.

[20] Per Dannemand Andersen et Mads Borup. « Long-Term Considerations on Wind Power's Environmental Impact ». In *Risø International Energy Conference : Energy Technologies for post Kyoto targets in the medium term*, pages 1–19, Roskilde, Danemark, 19–21 mai 2003. Risø National Laboratory.

[21] Johanne Denault, C. Robert, J. Michaud et Martin N. Bureau. « Recycling Technology for Continuous Glass Fibre/Polypropylene Composites ». In *ACUN-2 : International Composites Conference on Composites in the*

Transportation Industry, pages 410–414, Sydney (Australia), 14–18 février 2000.

[22] Claude Duval. *Matières plastiques et environnement : Recyclage — Valorisation — Biodégradabilité — Écoconception*. L'Usine Nouvelle. Dunod, Paris, 2004. 310 p.

[23] erdyn consultants,. *Recyclage chimique des matières plastiques*. Rapport final, Ademe, 2002. 59 p.

[24] Alain Forcione et Bernard Saulnier. « Énergie éolienne : Enjeux d'intégration et d'exploitation dans un réseau électrique ». In *Présentation inédite*, École de technologie supérieure, 10 mars 2005. Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ), Division Technologie et Développement Industriel.

[25] Jožefa Friedrich, Polona Zalar, Martina Mohorčič, Urša Klun et Andrej Kržan. « Ability of fungi to degrade synthetic polymer nylon-6 ». *Chemosphere*, vol. 67 nº 10, pages 2089–2095, 2007.

[26] Luc Gagnon, Camille Bélanger et Yohji Uchiyama. « Life-cycle assessment of electricity generation options : The status of research in year 2001 ». *Energy Policy*, vol. 30 nº 14, pages 1267–1278, 2002.

[27] Richard Geoffrion. *Matériaux et techniques, cours nº 10*. Département de design industriel. Cégep du Vieux Montréal, 2007. 5 p.

[28] LM Glasfiber. *Lm glasfiber launches the world's largest rotor blade*. Lm glasfiber news letter, LM Glasfiber, septembre 2004.

[29] Dayton A. Griffin. *Blade System Design Studies Volume II : Preliminary Blade Designs and Recommended Test Matrix*. Rapport Technique SAND2004-0073, Global Energy Concepts, LLC, Kirkland WA (É.-U.), 2004. 75 p.

[30] Dayton A. Griffin et Thomas D. Ashwill. « Alternative Composite Materials for Megawatt-Scale Wind Turbine Blades : Design Considerations and Recommended Testing ». *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 125 nº 4, pages 515–521, novembre 2003.

[31] Groupe Lavergne. «VYLON B 30F : polyamide 6 30 % Glass Fibres reinforced». Fiche de données techniques.

[32] Groupe Lavergne. «VYLON B 33F : polyamide 6 33 % Glass Fibres reinforced». Fiche de données techniques.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

[33] Bernard Guérin. Polyamides. In *traité Plastiques et Composites*, n° A 3 360. Techniques de l'Ingénieur, 1994. 22 p.

[34] Shu Guo et Youquan Deng. « Environmentally friendly Beckmann rearrangement of oximes catalyzed by metaboric acid in ionic liquids ». *Catalysis Communications*, vol. 6, pages 225–228, 2005.

[35] Alain Guyot. Polymérisation. In *traité Génie des procédés*, n° J 5 830. Techniques de l'Ingénieur, juin 2000. 24 p.

[36] Magorzata Gòralczyk. « Life-cycle assessment in the renewable energy sector ». *Appl. Energy*, vol. 75 n° 3, pages 205–211, 2003.

[37] Hydro-Québec. *L'énergie de notre avenir : Rapport annuel 2008.* Rapport Technique, Hydro-Québec, 2009.

[38] K. Inoue et Y. Miyake. *Development of the chemical recycling technology of glass reinforced PA6 parts.* Society of Automobile Engineering (SAE), 2001.

[39] Simon Joncas, Kjelt van Rijswijk, Karine Thibault-Liboiron, H. E. N. Bersee et Adriaan Beukers. « Mechanical properties of vacuum infused anionic polyamide-6 (APA-6) glass fiber composites : a benchmark study ». In *Sampe Europe Conferece & Exhibition*, 2005.

[40] G.A. Keoleian et K. Kar. « Elucidating complex design and management tradeoffs through life cycle design : air intake manifold demonstration project ». *Journal of Cleaner Production*, vol. 11 pages 61–77, 2003.

[41] Urša Klun, Jožica Friedrich et Andrej Kržan. « Polyamide-6 fibre degradation by a lignolytic fungus ». *Polymer Degradation and Stability*, vol. 79 n° 1, pages 99–104, 2003.

[42] Andrej Kržan, Jožefa Friedrich, Martina Mohorčič et Urša Klun. « Polyamide-6 degradation by lignolytic fungus bjerkandera adusta ». In *Renewable resources and renewable energy : a global challenge : ICS-UNIDO International conference*, Trieste, Italy, 10–12 juin 2004. International Centre for Science and High Technology, United Nations Industrial Development Organization.

[43] Sylvain Labonté. « Intérêt de l'industrie envers trois technologies en émergence ». In *Colloque Composites 2005 Symposium*, page 12, Boucherville (Qc), 24 novembre 2005. Institut des matériaux industriels, Conseil national de recherche du Canada.

[44] T. H. Lee, F. Y. C. Boey et K. A. Khor. « On the determination of polymer crystallinity for a thermoplastic PPS composite by thermal analysis ». *Compos. Sci. Technol.*, vol. 53 nº 3, pages 259–274, 1995.

[45] A. Licea-Claveríe, J.O. Valdez, E. García-Hernández, A. Zizumbo, A. Álvarez Castillo et V.M. Castaño. « Reprocessing Effects on the Properties of a Hybrid Nylon 6,6-Composite Reinforced with Short Glass and Carbon Fibers ». *Journal of Reinforced Plastics and composites*, vol. 21 nº 9, pages 847–856, 2002.

[46] J. F. Manwell, J. G. McGowan et A. L. Rogers. *Wind Energy Explained : Theory, Design and Application*. Jonh Wiley & Sons Ltd, Chichester (England), 2004. 577 p.

[47] George Marsh. « Composites — prime enabler for wind energy ». *Reinforced Plastics*, vol. 74 nº 5, pages 29–45, mai 2003.

[48] Christian Masson. « *Technologie éolienne et aérodynamique : Caracteristiques de la ressource éolienne* ». Département de génie mécanique, École de technologie supérieure, Montréal, 2005. 111 p.

[49] Sanjay K. Mazumdar. « *Recycling of Composites* », In *Composite Manufacuring : Materials, Products, and Process Engineering*, Chapitre 12, pages 375–382. CRC Press, Boca Raton, FL (É.-U.), 2002.

[50] C. Mihut, D.K. Captain, F. Gadala-Maria et M.D. Amiridis. « Review : Recycling of nylon from carpet waste ». *Polym Eng Sci*, vol. 41 nº 9, pages 1457–1470, 2001.

[51] Adrian Murtagh, Conchúr Ó Brádaigh et James Lee. « Recycling potential of thermoplastic wind turbine blades ». *JEC–Composites*, nº 19, pages 72–74, août–septembre 2005.

[52] Walter D. Musial et Sandy Butterfield. « Future for Offshore Wind Energy in the United States ». In *EnergyOcean 2004*, Palm Beach, FL (É.-U.), 28–29 juin 2004.

[53] John Muzzy, Youjiang Wang, Carl Hagberg, Pritesh Patel, Kun Jin, Susnata Samanta, Latoya Bryson et Brian Shaw. « Long fiber reinforced post-consumer carpet ». In *ANTEC 2004 Plastics : Annual Technical Conference*, vol. 2 : Materials, pages 1578–1582, Chicago, IL (É.-U.), mai 2004. Society of Plastics Engineers.

[54] John Muzzy, Youjiang Wang, Pritesh Patel, Kun Jin, Susnata Samanta et Latoya Bryson. « Long fiber reinforced post-consumer thermoplastics ». In *15th International Conference on Composite Materials (ICCM-15)*, page 8, Durban, Afrique du Sud, 27 juin–1 juillet 2005. Cdrom.

[55] John Muzzy, Youjiang Wang, Melinda Satcher, Bryan Shaw, Andrew McNamara et Josh Norton. « Composites derived from post-consumer nylon 6 carpet ». In *ANTEC 2003 Plastics : Annual Technical Conference*, pages 2147–2150, Nashville, TN (É.-U.), 4–8 mai 2003. Society of Plastics Engineers.

[56] Alain Navarro. Approche systémique des déchets. In *traité Environnement*, n° G 2 000. Techniques de l'Ingénieur. 8 p.

[57] Alexander Neubacher. « A German Industrial Giant Runs into Trouble ». *der Spiegel*, 7 janvier 2009.

[58] Organisation internationale de normalisation. *Plastiques — Analyse calorimétrique différencielle (DSC) — Partie 1 : Principes généraux*. Norme internationale ISO 11357-1 :1997(F), Organisation internationale de normalisation, Genève, 1997. 12 p.

[59] Organisation internationale de normalisation. *Management environmental — Analyse du cycle de vie — Principes et cadre*. Norme internationale ISO 14040 :2006(F), Organisation internationale de normalisation, Genève, 2006. 23 p.

[60] M. Pehnt. « Dynamic life cycle assessment (LCA) of renewable energy technologies ». *Renew. Energy*, vol. 31 n° 1, pages 55–71, 2006.

[61] Jean-François Pichon. *Injection des matières plastiques : aide-mémoire*. Dunod, Paris, 2005. 321 p.

[62] S.J. Pickering. « Recycling technologies for thermoset composite materials–current status ». *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 37 n° 8, pages 1206–1215, août 2006.

[63] S. Properzi et H. Herk-Hansen. « Life cycle assessment of a 150 MW offshore wind turbine farm at Nysted/Roedsand, Denmark ». *Int. J. Environ. Sustainable Dev.*, vol. 1 n° 2, pages 113–121, 2002.

[64] Angelika Pullen et Meera Ghani Eneland. *Global Wind 2006 Report*. Rapport Technique, Global Wind Energy Council, 2007. 60 p.

[65] Angelika Pullen, Liming Qiao et Steve Sawyer. *Global Wind 2008 Report*. Rapport Technique, Global Wind Energy Council, GWEC, 2009. 58 p.

[66] Patrick Rosso, Klaus Friedrich, Andreas Wollny et Rolf Mülhaupt. « A Novel Polyamide 12 Polymerization System and its Use for a LCM-process to Produce CFRP ». *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 18 pages 77–90, janvier 2005.

[67] Carl Johan Rydh, Maria Jonsson et Pia Lindahl. *Replacement of Old Wind Turbines Assessed from Energy, Environmental and Economic Perspectives*. European Union Project : Wind Energy in the Baltic Sea Region, Interreg III B project, WP 4 : 3, Department of Technology, University of Kalmar, Sweden, juin 2004.

[68] SATIE. *Des éoliennes pour contribuer à une production d'électricité plus durable*. Poster inédit, Ecole nationale supérieure de Cachan, 2005. <http://www.mecatronique.bretagne.ens-cachan.fr/Recherche/ActionneursEnergie/FeteScience_Eoliennes_SATIE2005.pdf>. Consulté le 7 décembre 2005.

[69] Lotte Schleisner. « Life cycle assessment of a wind farm and related externalities ». *Renewable Energy*, vol. 20 n° 3, pages 279–288, 2000.

[70] Henrik Selvejer. *From waste problem to raw material in cement*. Lm glasfiber news letter, LM Glasfiber, septembre 2004. <http://www.lmglasfiber.com/upload/lmnews_200409_uk.pdf>. Consulté le 7 décembre 2005.

[71] Der Spiegel. « Chemicals Giant to Cut Production in 180 Plants ». *der Spiegel*, 19 novembre 2008.

[72] David A. Steenkamer et John L. Sullivan. « On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material ». *Composites Part B :Engineering*, vol. 29B n° 6, pages 745–750, 1998.

[73] William J. Stevenson et Claudio Benedetti. *La gestion des opérations : produits et services*. Les Éditions de la Chenelière inc., Montréal, 2001. 785 p.

[74] Holger Söker, Knud Rehfeldt, Fritz Santjer, Martin Strack et Matthias Schreiber. *Offshore Wind Energy in the North Sea : Technical Possibilities and Ecological Considerations*. Une étude pour Greenpeace, Deutsches Windenergie-Institut GmbH et Schreiber Umweltplanung, octobre 2000. 83 p.

[75] The Economist. « BASF and the chemical industry : By defying industry fashion and exploiting the power of the "cluster", the world's biggest chemical company keeps growing ». *The Economist*, 19 novembre 2006.

[76] Jean-Pierre Trotignon. *Précis de matières plastiques : structures-proprietés, mise en oeuvre et normalisation*. AFNOR, Paris, 1984. 216 p.

[77] R. Tryfonidou et H.-J. Wagner. « Multi-megawatt wind turbines for offshore use : Aspects of Life Cycle Assessment ». *Int. J. Global Energy Issues*, vol. 21 n° 3, pages 255–262, 2004.

[78] Mathijs L. van Delden, Christian Drumm, Norbert J. M. Kuipers et André B. de Haan. « Impurity Distribution Behavior in Caprolactam Extraction with Environmentally Benign Mixed Solvents ». *Chem. Eng. Technol.*, vol. 29, n° 10, pages 1221–1226, 2006.

[79] Mathijs L. van Delden, Norbert J. M. Kuipers et André B. de Haan. « Selection and evaluation of alternative solvents for caprolactam extraction ». *Sep. Purif. Technol.*, in press, 2006.

[80] Kjelt van Rijswijk. « *Thermoplastic Composite Wind Turbine Blades : Vacuum Infusion Technology for Anionic Polyamid-6 Composites* ». PhD thesis, Delft University of Technology, 2007. 249 p.

[81] Kjelt van Rijswijk, H. E. N. Bersee, W. F. jager et S. J. Picken. « Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites : choice of activator and initiator ». *Composites : Part A*, vol. 37 pages 949–956, 2006.

[82] Kjelt van Rijswijk, Simon Joncas, H. E. N. Bersee, Otto K. Bergsma et Adriaan Beukers. « Sustainable Vacuum-Infused Thermoplastic Composites for MW-Size Wind Turbine Blades–Preliminary Design and Manufacturing Issues ». In *Transactions of the ASME*, vol. 127, pages 570–580. Journal of Solar Energy Engineering, 2005.

[83] Kjelt van Rijswijk, Simon Joncas, H.E.N. Bersee et Otto K. Bergsma. « Vacuum infused fiber-reinforced thermoplastic MW-size turbine blades : A cost-effective innovation ? ». In *ASME Wind Energy Symposium at the 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, pages 39–51, Reno, NV (É.-U.), 2005.

[84] Paul S. Veers, Thomas D. Ashwill, Herbert J. Sutherland, Daniel L. Laird, Donald W. Lobitz, Dayton A. Griffin, John F. Mandell, Kevin Jackson Walter D. Musial, Michael Zuteck, Antonio Miravete, Stephen W.

Tsai et James L. Richmond. « Trends in the Design, Manufacture and Evaluation of Wind Turbine Blades ». *Wind Energy*, vol. 6 pages 245–259, 2003.

[85] Vestas. *Life Cycle Assessment of offshore and onshore sited wind farms*. Rapport Technique 200128, Elsam Engineering A/S et Vestas Wind Systems A/S, 2004. 54 p.

[86] Vestas. *Life cycle assessment of offshore and onshore sited wind power plants based on Vestas V90-3.0 MW turbines*. Rapport Technique, Vestas Wind Systems A/S, 2005. 59 p.

[87] Jean Weiss et Claude Bord. *Les matériaux composites*, vol. 2. Éditions de l'usine nouvelle, Paris, 1983. 214 p.