

Développement et caractérisation de polymères recyclés
destinés à la fabrication de structures portantes appliquées à
des serres agricoles

par

Lucas OHMER

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAÎTRISE
AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE LA CONSTRUCTION

M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 13 AOÛT 2024

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Lucas Ohmer, 2024



Cette licence [Creative Commons](#) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

Madame Claudiane Ouellet-Plamondon, directrice de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

Monsieur Simon Joncas, codirecteur
Département de génie des systèmes à l'École de technologie supérieure

Monsieur Christian Belleau, président du jury
Département de génie de mécanique à l'École de technologie supérieure

Monsieur Jean-Claude Carret, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 30 JUILLET 2024

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à ma directrice de projet, Claudiane Ouellet-Plamondon, professeur-chercheuse à l'École de technologie supérieure (ÉTS) ainsi qu'à mon co-directeur, Simon Joncas. Je les remercie de m'avoir donné la chance de travailler sur ce projet et d'avoir fait en sorte que je dispose des ressources nécessaires pour sa réussite. Puis, que cela soit pour ses conseils, son aide, son expertise et sa disponibilité, Patrick Brisebois, en tant que postdoctorant au sein du même laboratoire, m'a accompagné pour les différentes étapes du projet et je l'en remercie.

Je tiens à remercier les partenaires industriels Agri-Récup pour les ressources en matériaux. Je remercie aussi tous les partenaires pour avoir partagé les idées novatrices et permettre, grâce à leur aide, la réalisation de ce projet.

Ensuite, j'aimerais remercier tous les membres du LIPEC que j'ai côtoyé durant ce projet, tant les élèves, professeurs ou encore chargés de recherche. Je remercie grandement les techniciens de l'ÉTS Radu Romanica, Simon Laflamme, Mohammad Saadati, Serge Plamondon et Nabil Mazeghrane qui ont tous contribué à la réussite de mon projet.

De plus, je remercie le MAPAQ, l'ÉTS ainsi que MITACS pour avoir permis et financé mon projet de maîtrise.

Enfin, je remercie mes proches, à savoir ma mère, mes grands-parents, ma famille ainsi que mes amis de m'avoir soutenu et encouragé dans ce parcours.

Développement et caractérisation de polymères recyclés destinés à la fabrication de structures portantes appliquées à des serres agricoles

Lucas OHMER

RÉSUMÉ

Les polymères sont présents dans le monde agricole, sous forme de contenants, réservoirs ou de bâches et fréquemment à base de PE. Cependant, la revalorisation de ces déchets pour de nouvelles applications n'est pas encore approfondie. Cela s'explique par différents facteurs comme l'expertise de recyclage, les coûts... mais surtout par le manque de fiabilité et de connaissance envers les propriétés mécaniques de polymères recyclés. Dans cette partie du projet, l'étude porte alors sur la caractérisation des matériaux polymères et l'étude de leur capacité à remplacer des matériaux tels que l'acier galvanisé, utilisé jusqu'à présent dans l'élaboration des structures de serres agricoles. C'est après avoir développé des connaissances sur les polymères, l'impact du recyclage sur les propriétés et anticipé les défauts survenant lors de la fabrication, que les axes de recherche sont établis.

Le premier axe vise à établir le cadre. Huit polymères sont collectés grâce aux entreprises de recyclages Agri-Récup et Ced-Lo afin d'approfondir le potentiel de ces matériaux à répondre aux contraintes de ce type d'application. Une fois les matériaux identifiés, des critères d'acceptations visuels, logistiques, chimiques et mécaniques sont établis. À la suite de ces tests, le PEBD, PEBD-L, PEBD-m et PEMD composent alors les matériaux bruts recyclés, identifiés A, B, C et D tout au long de l'étude. De plus, à l'aide d'un polymère renforcé de PP-FV30%, produit par CEAD pour des utilisations sur leur machine de fabrication additive grand format disponible à l'ETS, des matériaux renforcés sont formulés à 50% de PE et 50% du renfort PP-FV30%. Une fois toutes les formulations effectuées, l'objectif du second axe est de connaître l'ensemble des propriétés thermiques, chimiques, physiques et mécaniques des matériaux. Les polymères bruts seront sujets à cinq essais : DSC, IRTF, ATG, rhéologie par rhéomètre capillaire et densité par la méthode d'Archimède. Quant aux polymères renforcés, ils subissent quant à eux les tests de densité par pycnomètre, de conductivité ainsi que d'effusivité thermique, de rhéologie par rhéomètre capillaire, d'impact IZOD, de traction et de flexion. Enfin, un suivi de l'impact du vieillissement accéléré des matériaux sur les propriétés mécaniques, notamment en traction, et chimiques, par IRTF, après 56 jours en condition, reproduite en laboratoire, est mis en place.

L'ensemble de ces résultats permettent de voir les caractéristiques de ces 4 matériaux renforcés par rapport aux exigences des structures de serre et dresse un premier avis sur leur utilisation : malgré leurs capacités mécaniques, jusqu'à 10 fois moins performante que l'acier galvanisé, leur utilisation reste possible, mais limitée.

Mots-clés : polymères recyclés, déchets agricoles, caractérisation, propriétés matériaux, vieillissement accéléré, traction, performance, structure

Development and characterization of recycled polymers for the manufacture of load-bearing structures applied to agricultural greenhouses

Lucas OHMER

ABSTRACT

Polymers are widely used in the agricultural sector, in the form of containers, tanks or tarpaulins, and are frequently PE-based. However, the recycling of these wastes for new applications has not yet been fully explored. This is due to various factors, such as recycling expertise, costs, etc., but above all to the lack of reliability and knowledge of the mechanical properties of recycled polymers. In this part of the project, the focus is on characterizing polymeric materials and investigating their suitability for replacing materials such as galvanized steel, used until now in the construction of agricultural greenhouse structures. Once we have developed our knowledge of polymers, the impact of recycling on their properties and anticipated the defects that can occur during manufacture, we have set out our research priorities.

The first axis aims to establish the framework. Eight polymers are collected through the Agri-Récup and Ced-Lo recycling companies, to investigate the potential of these materials to meet the constraints of this type of application. Once the materials had been identified, visual, logistical, chemical, and mechanical acceptance criteria were established. Following these tests, LDPE, LLDPE, mLDPE and MDPE then made up the recycled raw materials, identified as A, B, C and D throughout the study. In addition, using a PP-FV30% reinforced polymer, produced by CEAD for use on their large-format additive manufacturing machine available at ÉTS, reinforced materials are formulated with 50% PE and 50% of PP-GF-30%. Once all the formulations have been carried out, the aim of the second axis is to determine all the thermal, chemical, physical, and mechanical properties of the materials. Raw polymers will be subjected to five tests: DSC, FTIR, TGA, rheology by capillary rheometer and density by Archimedes's method. Reinforced polymers undergo pycnometer density, conductivity and thermal effusivity tests, capillary rheology, IZOD impact, tensile and flexural tests. Finally, the impact of accelerated material ageing on mechanical properties, particularly in traction, and chemical properties, by FTIR, after 56 days in conditions reproduced in the laboratory, is being monitored.

All these results show the characteristics of these 4 reinforced materials in relation to the requirements of greenhouse structures and give an initial opinion on their use: despite their mechanical capacities, which are up to 10 times less effective than galvanized steel, their use remains possible but limited.

Keywords: recycled polymers, agricultural waste, characterization, material properties accelerated ageing, traction, performance, structure

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	7
1.1 Les matériaux : polymères recyclés comme élément structurel	9
1.1.1 Les polymères	9
1.1.2 Les polymères renforcés	12
1.1.2.1 Composites à fibres courtes	14
1.1.2.2 Composites à fibres continues	14
1.1.3 Les polymères recyclés	15
1.2 La fabrication.....	22
1.2.1 Des problèmes inhérents à la fabrication additive.....	22
1.2.2 Le recyclage impactant la fabrication.....	28
1.3 Les contraintes de mise en œuvre	30
1.4 Synthèse	32
CHAPITRE 2 MATÉRIAUX ET MÉTHODES	35
2.1 Matériaux.....	35
2.2 Matériaux retenus.....	37
2.3 Combinaisons de matériaux et processus de formulation des mélanges.....	39
2.4 Méthodologie de caractérisation des matériaux	41
2.4.1 Caractérisation physique	42
2.4.1.1 Tests de densité	43
2.4.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (spectroscopie IRTF)	46
2.4.1.3 Test de Spectroscopie d'énergie dispersive à rayons X (EDX)	46
2.4.1.4 Test de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	47
2.4.1.5 Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	47
2.4.1.6 Conductivité et effusivité thermique	48
2.4.1.7 Test de rhéologie.....	48
2.4.2 Caractérisation mécanique	48
2.4.2.1 Test de traction.....	49
2.4.2.2 Test de flexion.....	50
2.4.2.3 Test d'impact	52
2.5 Vieillissement accéléré des matériaux	53
2.6 Synthèse	55
CHAPITRE 3 RÉSULTATS	57
3.1 Caractérisation physique	57
3.1.1 Analyse de la densité	57

3.1.2	Analyse de spectroscopie infrarouge à transformeur de Fourier des polymères bruts.....	58
3.1.3	Analyse de calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	61
3.1.4	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	66
3.1.5	Analyse des fibres de verre	70
3.1.6	Analyse de spectroscopie d'énergie dispersive à rayon X (EDX).....	71
3.1.7	Analyses de conductivité, effusivité et capacité thermiques.....	72
3.1.8	Analyse rhéologique	74
3.2	Caractérisation mécanique.....	77
3.2.1	Essai de traction.....	77
3.2.2	Essai de flexion.....	81
3.2.3	Essai d'impact IZOD	86
3.3	Impact du vieillissement accéléré des matériaux sur le comportement en traction	87
3.4	Synthèse.....	90
	CONCLUSION	93
	RECOMMANDATIONS.....	97
ANNEXE I	REVUE DE LITTÉRATURE	99
ANNEXE II	CARACTÉRISTIQUES MATÉRIAUX : PP-FV30%	101
ANNEXE III	COURBES DE TRACtIONS DES POLYMÈRES VIEILLIS À 14 – 28 – 42 – 56 JOURS	103
ANNEXE IV	FICHES TECHNIQUES SYNTHÈSES DES POLYMÈRES RENFORCÉS	107
ANNEXE V	DÉTAIL DES CALCULS DE DIMENSIONNEMENT AVEC L'HYPOTHÈSE DE SOLlicitATION UNIQUE EN TRACTION/COMPRESSION DES PIÈCES DE STRUCTURE	111
ANNEXE VI	ARTICLE MANUSCRIT 1 DU 15 MAI 2024	115
	LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	138

LISTE DES TABLEAUX

	Page	
Tableau 1.1	Synthèse des caractéristiques de polymères communs utilisés par fabrication additive Adapté des travaux de Olivier (2017).....	11
Tableau 1.2	Domaine d'application des composites thermoplastiques par dépôt de filament fondu Tiré et adapté des travaux de Singh & al. (2020, p. 4-6)	13
Tableau 1.3	Potentialité du recyclage des polymères communs Adapté des travaux de Duty & al. (2017), Madhu & al. (2022) et Wickramasinghe & al. (2020)	16
Tableau 1.4	Paramètres théoriques des matériaux retenus pour le projet.....	22
Tableau 1.5	Différentes méthodes de post-traitement pour la fabrication additive	27
Tableau 2.1	Sources et quantité des matières premières.....	36
Tableau 2.2	Liste et identification des matériaux retenus.....	40
Tableau 2.3	Liste des tests par matériau	42
Tableau 3.1	Densité des matériaux par méthode de mesure	58
Tableau 3.2	Densité des polymères bruts et renforcés des lectures (g/cm ³).....	58
Tableau 3.3	Plage de température de fusion des polymères bruts au DSC Tiré et adapté des travaux de Wypych (2022, p. 179, 186 ,498).....	63
Tableau 3.4	Pourcentages de masse (%) des résidus de polymère brut par analyse EDX.....	72
Tableau 3.5	Données thermiques mesurées des polymères renforcés.....	73
Tableau 3.6	Valeurs de conductivité thermique issues des lectures.....	74
Tableau 3.7	Mesures de viscosité apparente par capillaire rhéologique des matériaux bruts	75
Tableau 3.8	Mesures capillaire rhéologique des matériaux renforcés.....	76
Tableau 3.9	Résultats des données de tractions des polymères renforcés	80
Tableau 3.10	Comparatif entre résultats et données de traction issues des lectures	81

Tableau 3.11	Comparatif entre résultats et données de flexion issues des lectures	84
Tableau 3.12	Calcul des longueurs de poutre sous contrainte de flexion	85
Tableau 3.13	Données du test d'impact des polymères renforcés	86

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 0.1	Principales régions productrices de fruits et légumes en serre, en superficie Tirée des travaux de Gouvernement du Québec (2023)..... 1
Figure 0.2	Principaux fruits et légumes produits en serre au Québec Tirée des travaux de Gouvernement du Québec (2023) 2
Figure 1.1	Schéma des procédés de (a) DFF et de (b) FGF 8
Figure 1.2	Machine d'impression AM FLEXBOT disponible à l'ÉTS Tirée de CEAD (sd.) 8
Figure 1.3	Cycle du recyclage des polymères pour la fabrication additive..... 19
Figure 1.4	Résultats de traction (E et σ_m) pour 20% fibre de carbone (CF)/ABS : 100% vierge, 20% recyclé, et 100% recyclé dans la direction longitudinale (gris foncé) et transversale (gris clair) de l'éprouvette les barres d'erreur indiquent un écart-type par rapport à la moyenne Tirée des travaux de Hill et al. (2018, p. 16)..... 21
Figure 1.5	(a) Résistance à la traction (σ_m) en MPa et (b) allongement à la rupture (A%) du PET brut et recyclé moyenné sur cinq essais 21
Figure 1.6	Effet d'escalier mis en valeur par le tranchage d'une pièce sur le logiciel Prusa Slic3r 24
Figure 1.7	Mécanisme de création de vide au cours de l'impression des couches..... 24
Figure 1.8	Phénomène de gauchissement lors d'une impression 25
Figure 1.9	Variation du module d'élasticité en fonction de la température pour les thermoplastiques Tirée et adaptée des travaux de Baillon & Dorlot (2009) 27
Figure 1.10	Comparaison des propriétés de traction obtenues par différentes méthodes de fabrication (a) Résistance à la traction (b) Allongement à la rupture (c) Module d'Young 29
Figure 2.1	Arbre de décision du choix des matériaux retenus..... 38
Figure 2.2	Polymères acceptés par le processus du contrôle de la qualité 39

Figure 2.3	Extrudeuse et déchiqueteuse permettant les mélanges de polymères (référence HAAKE Rheomex OS PTW16 Thermo Fischer Scientific)	41
Figure 2.4	Montage de la balance d'Archimède, kit de densité Sartorius VF4601 assemblé sur la balance Sartorius SECURA324-1S	45
Figure 2.5	Systèmes de mesure pour les essais de traction (A) Machine de traction/compression RF200 de MTS System Corporation (B) Extensomètre DX200 de MTS System Corporation.....	50
Figure 2.6	Montage module de flexion 3 points	51
Figure 2.7	Machines d'essai d'impact IZOD (A) Impact Tester International Equipment (B) Motorized Notch Cutter International Equipment	53
Figure 2.8	Carte d'ensoleillement global quotidien moyen (kWh/m^2) au Québec © Sa Majesté la Reine du chef du Canada, représentée par le ministre des Ressources naturelles (2020).....	55
Figure 3.1	Données IRTF des matériaux bruts	60
Figure 3.2	Courbes DSC des polymères bruts	62
Figure 3.3	Courbe DSC du PP-FV30%	63
Figure 3.4	Courbes DSC des matériaux bruts	64
Figure 3.5	Courbes DSC des polymères renforcés.....	65
Figure 3.6	Données ATG des polymères bruts	67
Figure 3.7	Courbe ATG du PP-FV30%.....	68
Figure 3.8	Courbes ATG des polymères bruts.....	68
Figure 3.9	Courbes ATG des polymères renforcés	69
Figure 3.10	Photographies au microscope électronique à balayage des fibres de verre	71
Figure 3.11	Viscosité apparente (échelles logarithmiques) des matériaux bruts et renforcés	75
Figure 3.12	Viscosité apparente des polymères bruts et renforcés ($\dot{\gamma}_{app} = 200 \text{ s}^{-1}$).....	75
Figure 3.13	Courbes de traction contrainte-déformation des polymères renforcés	78

Figure 3.14	Éprouvettes de traction des polymères renforcés et mise en évidence des différentes ruptures	79
Figure 3.15	Résultats des données de tractions des polymères renforcés	79
Figure 3.16	Courbes de flexion des polymères renforcés	82
Figure 3.17	Résultats des données de flexion des polymères renforcés	83
Figure 3.18	Modélisation des contraintes du (a) vent et de la (b) neige	85
Figure 3.19	Variation (%) des résultats de traction aux différents stades de vieillissement pour les matériaux renforcés – contrainte maximale en traction – contrainte à la rupture – élongation	88
Figure 3.20	Éprouvette de PEBD + PP-FV30% (a) avant vieillissement et (b) après vieillissement accéléré	88
Figure 3.21	Spectre IRTF des matériaux renforcés avant (0 jour) et après 56 jours de vieillissement accéléré	90
Figure 3.22	Caractéristique graphique des polymères initiaux.....	91
Figure 3.23	Caractéristique graphique des polymères renforcés	91

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

3D	Trois dimensions
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styrène
Al	Aluminium
AM	Additive manufacturing
ASTM	American Society for Testing and Materials
BAAM	Big Area Additive Manufacturing (Fabrication additive grand format)
BIO	Biologique
C	Carbone
Ca	Calcium
CAO	Conception assisté par ordinateur
CF	Carbon fiber (fibre de carbone)
Cr	Chrome
CTRFC	Composites Thermoplastiques Renforcés de Fibres Continues
Cu	Cuivre
DFF	Dépôt par Filament Fondu
DMA	Analyse Mécanique Dynamique (Dynamic Mechanical Analysis)
DSC	Calorimétrie à Balayage Différentiel (Differential Scanning Calorimetry)
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
ETS	École de technologie supérieure

EVA	Éthylène-acétate de vinyle (Ethylene-vinyl acetate)
FA	Fabrication additive
Fe	Fer
FGF	Fabrication de granulés fondus (Fused Granulate Fabrication)
FVx%	Fibre de verre à x %
GES	Gaz à effet de serre
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR: Fourier Transform InfraRed spectroscopy)
ISO	International Organization of Standardization
K	Potassium
LFA	Analyse par Flash Laser (Laser Flash Analysis)
MAPAQ	Ministère de l'Agriculture, de la Pêche et de l'Alimentation au Québec
MFI	Indice de Fluidité (Melt Flow Index)
Mg	Magnésium
Na	Sodium
O	Oxygène
P	Phosphore
PA	Polyamide
PC	Polycarbonate
PCL	Polycaprolactone
PE	Polyéthylène

PEBD	Polyéthylène basse densité
PEBD-L	Polyéthylène basse densité linéaire
PEBD-m	Polyéthylène basse densité métallocène
PEEK	Polyetheretherketone
PEG	Polyéthylène glycol
PEMD	Polyéthylène moyenne densité
PET / PETP	Polyéthylène Téréphthalate (polyethylene terephthalate)
PETG	Polyester glycolisé
PLA	Acide polylactique (PolyLactique acid)
PP	Polypropylène
PPR	Polypropylene Random Copolymer plastic
PS	Polystyrène
S	Soufre
Si	Silicium
ATG (TGA)	Analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric Analysis)
Ti	Titane
TMA	Analyse thermomécanique (Thermo-Mechanical Analysis)
TPU	Polyuréthane thermoplastique (Thermoplastic Polyurethane)
UV	Ultraviolet
Zn	Zinc

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE (SYSTÈME INTERNATIONAL)

UNITÉS DE BASE

m	mètre (unité de longueur)
kg	kilogramme (unité de masse)
s	seconde
K	kelvin (unité de température)
Aire	
km ²	kilomètre carré
hm ²	hectomètre carré
m ²	mètre carré
dm ²	décimètre carré
cm ²	centimètre carré
mm ²	millimètre carré
ha	
Volume	
km ³	kilomètre cube
m ³	Mètre cube
dm ³	décimètre cube
cm ³	centimètre cube
L	litre (=1 dm ³)
mL	millilitre (=1 cm ³)

UNITÉS GÉOMÉTRIQUES

Longueur

m	mètre
dm	décimètre
cm	centimètre
mm	millimètre
µm	micromètre

UNITÉS DE MASSE

Masse

t	tonne (=1000 kg)
kg	kilogramme
g	gramme
mg	milligramme

Masse volumique

kg/m ³
g/cm ³

UNITÉS MÉCANIQUES

Vitesse

m/s	mètre par seconde
km/h	kilomètre par heure

Angle plan

rad	radian
°	degré

UNITÉS DE TEMPS

h	heure
min	minute
s	seconde
ms	milliseconde
µs	microseconde
a	année
d	jour

Moment d'une force

N.m	newton-mètre
-----	--------------

Énergie, travail, quantité de chaleur

MJ	mégajoule
kJ	kilojoule
J	joule

Puissance

MW	mégawatt
kW	kilowatt
W	watt

Contrainte, pression

MPa	mégapascal
Pa	pascal

Force

N	newton
---	--------

Angle solide Fréquence

Hz	hertz
----	-------

UNITÉS CALORIFIQUES

K	kelvin
°C	degré Celsius

**ESSAI DE DENSITÉ PAR
ARCHIMÈDE**
Variables

$r(f)$	densité du fluide à la température mesurée (g/cm^3)
ρ	densité volumique (g/cm^3)
$\rho(a)$	densité volumique de l'air (g/cm^3)
$w(a)$	masse de l'échantillon dans l'air (g)
$w(f)$	masse de l'échantillon dans le fluide (g)

ESSAI DSC**Variables et unités**

$^\circ\text{C}/\text{min}$	rampe de chauffe
ΔH_{100}	enthalpie absorbée par l'échantillon pendant le processus de cristallisation-fusion (J/g)
ΔH_m	enthalpie absorbée par l'échantillon lors de la chauffe (J/g)
θ_c	température de transition caoutchoutique ($^\circ\text{C}$)
θ_f	température de fusion ($^\circ\text{C}$)
θ_v	température de transition vitreuse ($^\circ\text{C}$)
X_c	taux de cristallisation

ESSAI RHÉOLOGIQUE**Variables et unités**

η_{app}	viscosité apparente (Pa.s)
MFI	indice de fluidité (melt flow index)
s^{-1}	taux de cisaillement (rhéologie)

ESSAIS THERMIQUES**Variables**

b	effusivité thermique ($\text{J.s}^{-1/2}/\text{K.m}$)
c	capacité thermique (J/kg.K)

λ conductivité thermique (W/m.K)

ESSAIS MÉCANIQUES**Variables**

$A\%$	allongement (%)
E	module d'Young (Mpa)
e	mm
E_B	module d'élasticité tangent en flexion (Pa)
ε	déformation
l	largeur de l'éprouvette (mm)
L	longueur de l'éprouvette (mm)
m_t	pente de la tangente (n/mm^{-1})
R	vitesse de sollicitation (mm/min)
R_e	résistance élastique (MPa)
$R_{e,0.2\%}$	résistance élastique à 0.2% (MPa)
σ_{max} / R_m	résistance maximale en traction (MPa)
σ_r	contrainte à la rupture (MPa)
W	écart entre les rouleaux (mm)
Z	(mm/mm/min)

INTRODUCTION

Le domaine agricole du Québec est très développé. Malgré une prépondérance pour l'élevage animal, la production végétale est bien implantée et continue de se développer. En 2023, pas moins de 624 entreprises de cultures de serres, comptant au total 151 hectares de cultures, sont présentes dans la province (Gouvernement du Québec, 2023). La Figure 0.1 illustre les régions prédominantes dans la production de fruits et légumes de serre en 2023.

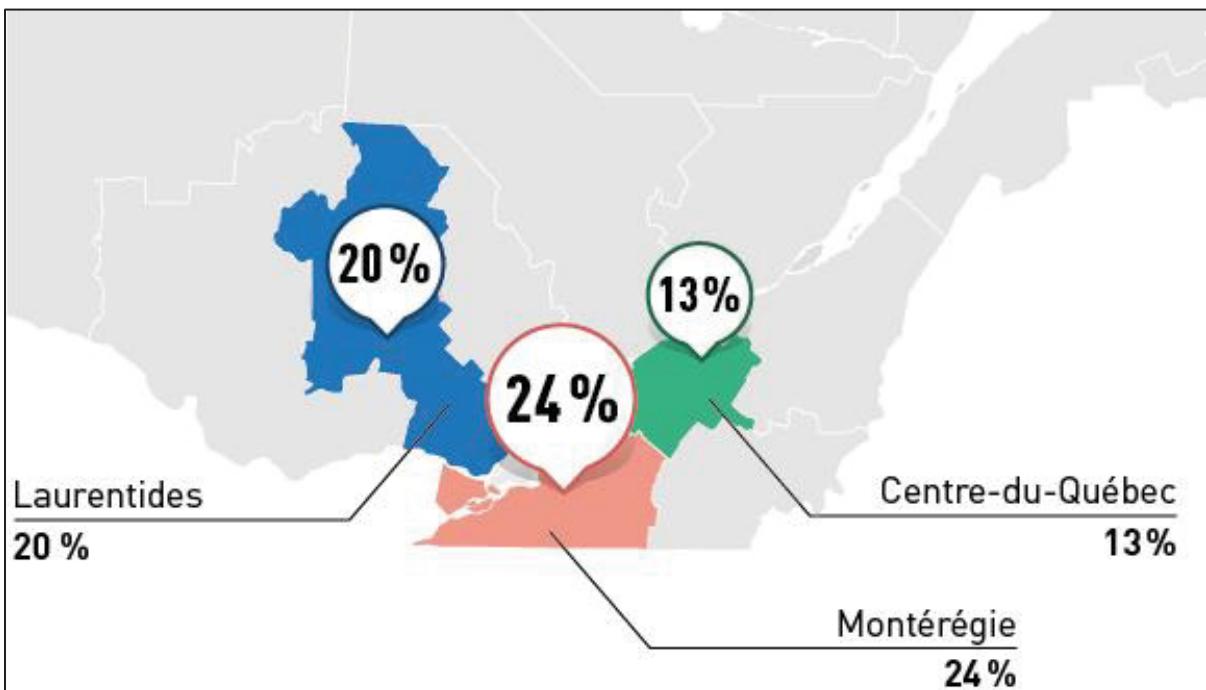


Figure 0.1 Principales régions productrices de fruits et légumes en serre, en superficie
Tirée des travaux de Gouvernement du Québec (2023)

Le grand avantage de ce type de culture est de pouvoir contrôler, en environnement fermé, la poussée végétale, en réduisant l'usage de pesticides, mais privilégiant l'utilisation d'insectes. Cela permet, en partie, de certifier le tiers de la production de fruits et légumes de « BIO » au Québec (Gouvernement du Québec, 2023). La Figure 0.2 présente quant à elle les principales exploitations présentes au Québec, la tomate étant le fruit le plus produit par culture de serre dans la province.

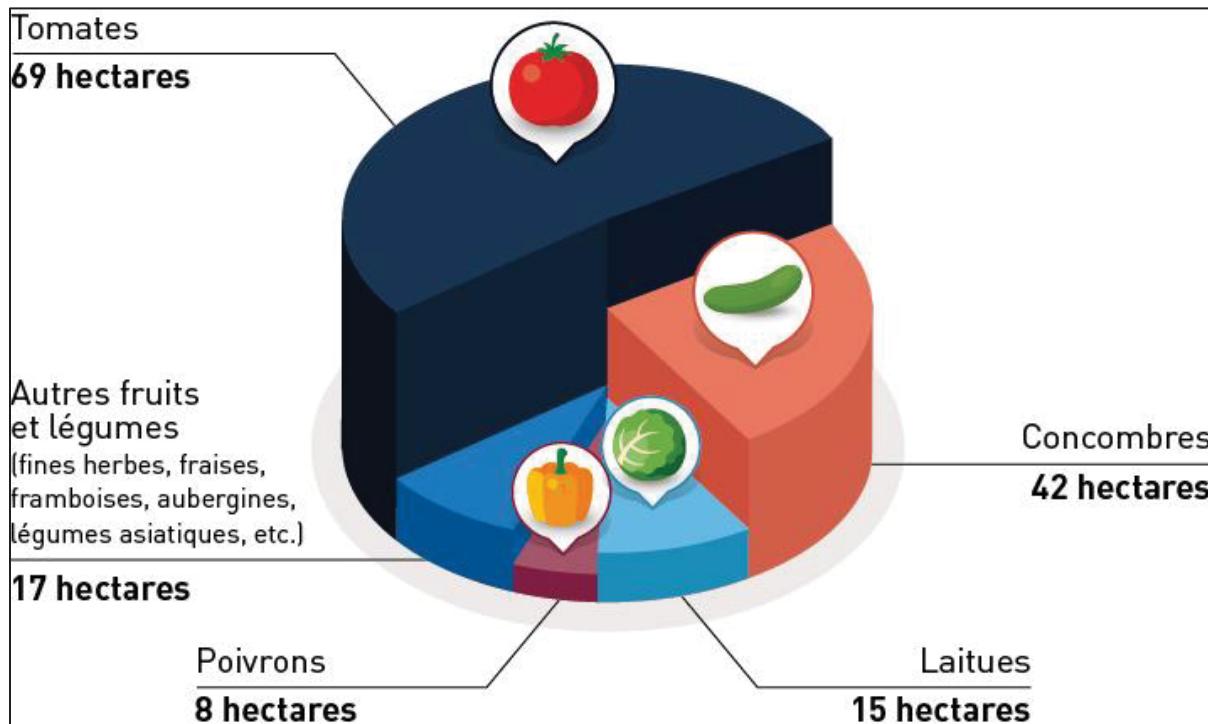


Figure 0.2 Principaux fruits et légumes produits en serre au Québec
Tirée des travaux de Gouvernement du Québec (2023)

Dans une étude du ministère de l’Agriculture, de la Pêche et de l’Alimentation du Québec (MAPAQ) parue en 2018, la consommation des légumes de serre a connu une augmentation significative (+60%) par rapport à la production en champ (-21%), entre 2008 et 2015. Cependant, déjà à ces dates, la production annuelle en fruits et légumes, toutes productions confondues, était insuffisante pour la province : seulement 25.5 tonnes produites, représentant que 31% des besoins québécois. Enfin, ce type de production permet de réduire les gaz à effet de serre (GES) grâce à une production locale et continue durant toute l’année (MAPAQ, 2018).

En dépit de cette production continue, l’environnement contrôlé nécessaire aux conditions de culture est gourmand en énergie. En effet, les principaux facteurs responsables des GES pour les serres agricoles sont :

- Pour la production des légumes-fruits : le chauffage, représentant la partie dominante avec un bilan de 2.2 kg de CO₂eq/kg de légume-fruit. Les infrastructures viennent en 2^{de} place avec un bilan de 0.2 kg de CO₂eq/kg de légume-fruit.

- Pour la production des légumes-feuilles : l'électricité, nécessaire à l'éclairage, est le plus impactant, présentant un bilan de 0.45 kg de CO₂eq/kg de légume-feuille. Quant à l'infrastructure, elle se place au 4e rang avec 0.25 kg de CO₂eq/kg de légume-feuille. L'étude montre l'importance du rendement des serres d'un point de vue énergétique pour limiter l'impact environnemental lors de la production (Producteurs en serre du Québec, 2019).

L'utilisation de serres agricoles est alors intéressante sur beaucoup d'aspects : financiers, environnemental, social... Il vient alors la volonté de développer ce secteur en réduisant l'impact ainsi que le poids des GES présents aux différentes étapes de la culture des aliments et plantes. L'un des plus grands potentiels provient de la réutilisation des plastiques en milieu agricole. Dans un rapport explorant les différentes possibilités de revalorisation des polymères dans ce secteur, l'omniprésence des polymères dans le milieu agricole est constatée : contenants, réservoirs, bâches... (Guertin & Lavallée, 2009). Annuellement, c'est plus de 11 000 tonnes de plastique mis sur le marché agricole. Le PECD repré sente 80% des polymères utilisés (Recyc-Québec, 2019). Ayant une utilisation limitée dans le temps, allant de plusieurs jours à plusieurs années, ils deviennent un jour des déchets, en quantité. Recyc-Québec recense 40 entreprises de récupérations de polymères. Cependant, il est constaté que seulement un peu plus de 20% des plastiques sont récupérés après utilisation. Cela vient notamment des problèmes liés à l'exposition des matériaux durant la durée de vie initiale : contaminations et dégradations auxquelles il est possible d'ajouter les différents freins liés au recyclage : manque de compétences, de revalorisation au local, valeur marchande, coût du transport et de la collecte... (Recyc-Québec, 2019). Ces deux rapports insistent sur la volonté de trouver des solutions pour réutiliser ou revaloriser ces matériaux, disponibles en grande quantité, afin de réduire l'impact environnemental. Malheureusement, peu de solutions sont connues et rentables à ce jour. L'une des premières pistes explorées est l'énergie potentielle du matériau : même souillés, les polymères peuvent être transformés en carburant, présentant une énergie 20 fois équivalente au bois et avoisinant celle du mazout. Enfin, les parts de revalorisation des matériaux polymères au Québec s'élèvent à 34% pour les emballages, 26% pour la construction, 18% pour l'automobile et 22% restants dans une grande diversité de secteurs (Guertin & Lavallée, 2009).

C'est dans cette volonté de réduire l'impact environnemental, de plus en plus important et souhaité que la dynamique de circuit court est recherchée. Pour permettre à terme de produire durant toute l'année, de manière continue, différents fruits et légumes, il est important de préparer les cultures de demain. La revalorisation de plastiques, utilisés à toutes les échelles, mais principalement en tant que déchets de l'agriculture est un enjeu majeur. En sachant que ces matériaux, comme le PEBD, possèdent de bonnes caractéristiques physiques et mécaniques, il vient alors la possibilité de les réutiliser pour les différentes infrastructures agricoles, même malgré les dégradations subies par leur utilisation primaire, en analysant et combinant différents matériaux pour permettre de répondre à des cahiers des charges de structures portantes. Les objectifs sont donc pluriels pour cette partie du projet :

- **Recenser** les matériaux qu'il est possible de se procurer, auprès d'industriels ou directement avec les centres de déchets de l'agriculture au Québec;
- **Déterminer** des critères d'acceptation des polymères selon leurs états et caractéristiques afin de poursuivre l'étude jusqu'à la fabrication des matériaux candidats. Cela se base sur les propriétés attendues mécaniquement et chimiquement à des matériaux destinés à ce type d'utilisation, en développant un arbre de décision;
- **Étudier** l'impact des cycles de recyclage et l'exposition en condition d'utilisation subie par les polymères;
- **Comparer** les différentes méthodes de fabrication, afin d'optimiser, pour l'application souhaitée, la plus intéressante sur les plans de production et économiques.

Tout en considérant que les fonctions principales d'une serre agricole visent à couvrir et protéger des cultures de la météo variable, les contaminations et animaux. Il est aussi important, particulièrement dans l'hémisphère nord où la lumière naturelle est moins intense, de maximiser la transmission lumineuse et minimiser les zones d'ombres, causées essentiellement par la structure portante (Briassoulis, Waaijenberg, Gratraud, & Von Eslner, 1997). Pour ce faire, le cadre de cette étude s'oriente vers le développement des matériaux polymères recyclés jusqu'à leurs caractéristiques de fabrication de structures portantes de

serres agricole. Cela débute en dressant l'ensemble des matériaux pouvant entrer dans la dynamique du projet, en effectuant leur formulation, puis en déterminant leurs caractérisations mécaniques, thermiques, chimiques et physiques. Il sera alors possible de comparer les résultats des différents tests aux attentes de telles structures portantes par les normes de construction d'édifices agricoles avec un suivi de leurs caractéristiques lorsqu'ils sont soumis à un vieillissement accéléré aux UV, reproduisant les conditions météorologiques. De plus, étant au contact de produits destinés à la consommation alimentaire du grand public, ces matériaux seront aussi confrontés aux normes alimentaires à cause de leurs potentielles contamination et pollution antérieures. En donnant une seconde vie à des matériaux usagers, bien que le choix soit limité, nous pouvons produire, et remplacer, des systèmes déjà existants pour entrer dans une dynamique d'économie circulaire. En fonction des résultats obtenus et de la faisabilité du projet, les méthodes de fabrication seront envisagées pour les meilleurs matériaux.

Enfin, en sachant que les polymères, qui sont de plus recyclés, sont moins performants que les matériaux classiquement utilisés dans le cas d'applications structurelles, à l'aide de tous les moyens mis à disposition, le but est de trouver une solution novatrice et plus responsable pour cette application précise. L'étude sera donc limitée par les matériaux disponibles, entrant dans nos critères, définis par les essais effectués et les données récupérées dans les lectures pour de telles applications.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

L'objectif est ici d'étayer les connaissances sur le sujet des polymères recyclés dans la fabrication additive en vue d'une application structurale. Ce type de fabrication des polymères présente une grande diversité d'application, affectant directement les caractéristiques mécanique, chimique et thermique. Il est intéressant de connaître les conséquences des choix de la chimie utilisée et le processus par lequel sont synthétisés ces matériaux. L'objectif est de faire un état des lieux des différentes compositions, leur méthode d'obtention, afin d'observer les répercussions sur la fabrication et les propriétés mécaniques.

De plus en plus, les avancées en matière de matériaux permettent à la fabrication additive de s'inscrire réellement dans la conception et la fabrication de systèmes ainsi que d'ouvrages. L'idée globale est de se demander quels sont les facteurs et paramètres qui influencent la fabrication des composites en fabrication additive. Deux types de fabrication additive sont recensés pour cette étude, d'une part par dépôt de filament fondu (DFF) et d'autre part, par la méthode de fabrication de granulés fondus (FGF). L'objectif est de synthétiser leurs caractéristiques, en énumérant les différents paramètres associés à leur méthode de contrôle. La Figure 1.1 présente les deux méthodes d'impression par filament (DFF) et par granules (FGF). Le principe reste similaire : du côté du filament, il est possible d'avoir des buses de petits diamètres, de l'ordre du dixième de millimètre dans la grande distribution, tandis que du côté de l'impression par FGF de granules, les diamètres de buses sont compris entre 4 mm et 18 mm pour le modèle disponible dans les laboratoires de l'École de technologie supérieure de Montréal, référencé Figure 1.2.

De plus, ce modèle dispose d'une seconde tête, interchangeable, pour faire de l'usinage à la suite d'une opération de fabrication additive. Le plateau dispose d'une surface utile de 2 m sur 1.5 m. Il est alors possible de fabriquer des pièces de toutes tailles, avec ou sans support, jusqu'à 45° d'inclinaison, qu'elles soient pleines ou creuses.

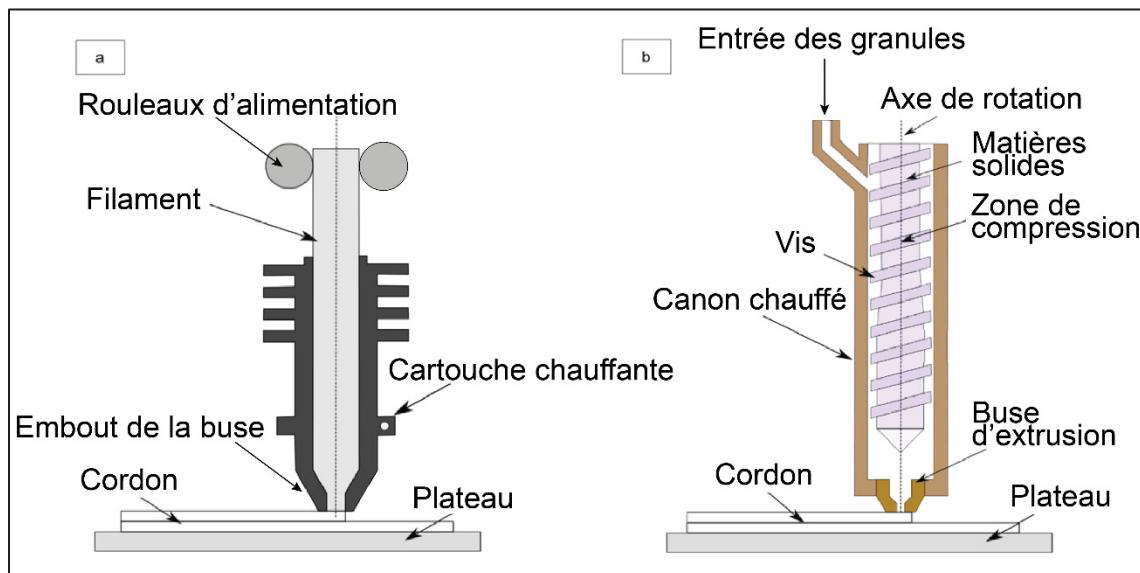


Figure 1.1 Schéma des procédés de (a) DFF et de (b) FGF
Tirée et adaptée des travaux de Pricci, De Tullio, & Percoco (2021, p. 2)

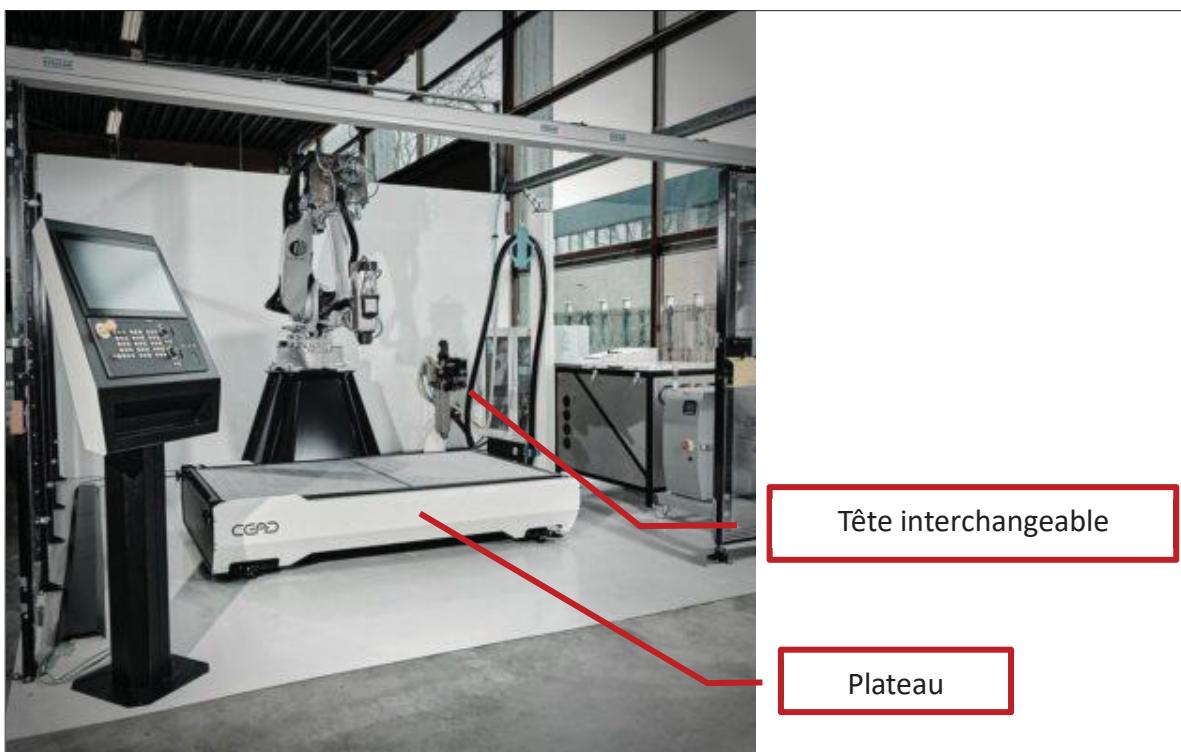


Figure 1.2 Machine d'impression AM FLEXBOT disponible à l'ÉTS
Tirée de CEAD (sd.)

Grâce aux recherches et avancées effectuées les dernières années sur les polymères, il est possible de produire des matériaux plus résistants, durables et capables de devenir plus que des éléments de prototypages ou de recherche. Il est possible de les utiliser comme éléments portants et structuraux. La fabrication additive a la capacité d'apporter de grands avantages dans le domaine de la construction. Comme le soulignent Wu, Wang, & Wang (2016). Cela permet aussi d'avoir une personnalisation accrue, une réduction non négligeable du temps de construction, de main-d'œuvre et des coûts. Le but est alors de comprendre quels sont les besoins techniques et de mise en œuvre pour fabriquer et utiliser des polymères recyclés en tant qu'éléments structuraux, tout en cherchant à savoir si des normes, des tests ou expériences spécifiques sont nécessaires. Dans cette revue de littérature, les axes de lectures sont dirigés selon 3 axes principaux :

- Le cahier des charges pour fabriquer les éléments structuraux à base de polymères recyclés;
- Les paramètres à tester pour la fabrication additive grand format;
- Les contraintes de la mise en œuvre de tels matériaux.

1.1 Les matériaux : polymères recyclés comme élément structurel

1.1.1 Les polymères

Un polymère est une chaîne longue qui assemble plusieurs macromolécules entre eux. Son étymologie vient du grec *polus* « Nombreux » et de *meros* « parties » qui constituent l'assemblage en grand nombre des monomères, des molécules organiques (Baïlon & Dorlot, 2000). Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique et les polymères les plus utilisés sont ceux d'origine fossile, synthétisés à l'aide d'huile minérale ce qui impacte l'environnement et gaspille de nombreuses ressources (Madhu et al., 2022). Économiquement, cela affecte directement le produit : une seconde préparation doit alors être effectuée pour préparer un filament commercial destiné à la fabrication additive. Woern et al. pointent du doigt cette différence notable du prix avec le brut.

Leur méthode de polymérisation s'effectue soit par addition, soit par condensation et dépend de leur degré de réticulation. En fonction de cette dernière, il existe deux grandes familles de polymères (Baillon & Dorlot, 2000) :

- **Les thermoplastiques** : les chaînes moléculaires sont liées par des liaisons de faibles intensités (Liaisons de Van der Waals et hydrogènes). Leur particularité est qu'ils présentent des comportements différents en fonction de la température et sont réversibles. Ils passent d'abord par un état caoutchouteux, marqué par la température de transition vitreuse, avant de passer à l'état liquide, marqué quant à lui par la température de fusion. Exemples : la famille des polyvinyliques, polyacryliques, polyamides, polyesters, polycarbonates...
- **Les thermodurcissables** : ces matériaux sont amorphes et infusibles. Les liaisons entre les chaînes sont fortes et l'effet d'une hausse de la température n'a aucun effet visqueux sur le matériau, au contraire, arrivé à un certain seuil, la température dégrade le plastique par oxydation ou par combustion, tout en conservant sa rigidité, jusqu'à ce point. Exemple : la famille des polyépoxydes, phénoplastes, aminoplastes...

Les filaments thermoplastiques sont majoritairement utilisés, grâce à leurs propriétés leur permettant une mise en forme à l'état liquide ou caoutchouteux, tout en présentant un comportement réversible. Ils ont aussi la faculté d'avoir un comportement viscoélastique. Le Tableau 1.1 présente une synthèse des informations disponibles aujourd'hui grâce à des recherches et des tests menés. Cette liste est non exhaustive, mais représente les principales utilisations dans le monde de la fabrication additive. De plus, en effectuant des mélanges de polymères, il est possible d'améliorer des propriétés sans altérer les autres. Cependant, ils ne sont pas tous compatibles.

Tableau 1.1 Synthèse des caractéristiques de polymères communs utilisés par fabrication additive
 Adapté des travaux de Olivier (2017)

Polymer	Température de fusion	Température du plateau	Nocivité	Avantages	Inconvénients	Particularités Mécaniques	Champs d'application	Prix
PLA	190°C – 230°C	50°C – 60°C	Biodégradable Gaz non toxique 	• Post-traitement abrasif de surface et peinture possibles • Bonne résistance aux UV	• Faible résistance à l'humidité • Faible durabilité • Collage difficile	Traction	Alimentaire Jouets Automobile	\$\$
ABS	220°C – 260°C	80°C – 110°C	 Gaz Nocifs	• Post-traitement abrasif ou chimique de surface et peinture possibles • Bonne résistance à l'humidité • Durabilité • Isolation électrique • Usinabilité	• Sensible aux UV	Abrasion Impact Chaleur	Jouets Ménager Tuyauteerie	\$\$
Co-polyester (PET, PETG, ...)	230°C – 270°C	70°C – 100°C	Filament alimentaire	• Forte résistance à l'humidité et aux produits chimiques • Peut être collé • Post-traitement abrasif de surface et peinture possibles	–	Abrasion Transparence	Médical Alimentaire	\$\$
Nylon / Polyamide	240°C – 260°C	45°C – 80°C	–	• Forte résistance aux produits chimiques • Les liaisons internes donnent de meilleures performances à haute température et en paroi mince	• Très sensible à l'humidité	Ductilité Traction Impact Hydrophile	Aérospatial Automobile Ménager	\$\$\$
TPU	220°C – 260°C	50°C – 70°C	–	• Résistance aux lubrifiants • Souplesse et flexibilité	• Post traitement difficile • Collage difficile	Flexibilité Rupture Impact	Aérospatial Automobile Sport	\$\$
PC	250°C – 290°C	100°C – 130°C	Non alimentaire	• Peut être stérilisé • Post-traitement ponçage	• Sensible aux UV	Traction Chaleur Durabilité	Électrique Protection Objets stériles	\$\$\$
PS	220°C – 250°C	90°C – 110°C	Filament alimentaire	• Recyclable • Se dissout facilement	–	Très proche de l'ABS Très résistant aux chocs	Supports Plastique jetable	\$\$
PP	210°C – 230°C	85°C – 100°C	Filament alimentaire limité	• Hydrophobe • Très résistant à l'abrasion (0.9 g.cm⁻³ flottaison) • Résistant aux produits chimiques et UV	• Retrait très important • N'adhère pas à toutes les surfaces	Chaleur Rupture Chocs	Médical Matériel d'extérieur	\$\$\$
PEEK	370°C – 410°C	120°C – 150°C	–	• Polymère très haute performance • Forte résistance aux produits chimiques	• Très cher	Impact Durabilité Transparence Chaleur	Aérospatial Automobile Médical	\$\$\$

1.1.2 Les polymères renforcés

Les matériaux composites, à la différence des polymères purs, offrent de meilleures propriétés mécaniques, chimiques, physiques et structurelles (Wickramasinghe, Do, & Tran, 2020). Comme le soulignent Singh, Ramakrishna et Berto en 2020, comparativement aux métaux et céramiques, ils ne présentent pas les mêmes performances mécaniques, cependant, grâce au renforcement de la matrice de polymère par un renfort, grâce à leur diversité et leurs atouts, ils ont toujours eu une place auprès des fabricants pour des applications d'ingénierie exigeantes. Actuellement, les trois renforts les plus utilisés pour les renforts des polymères composite à haute efficacité sont le carbone, le graphène et le graphite.

De nombreux types de renforts existent, sous forme de fibres ou de poudres, de provenance synthétiques, naturelles ou en encore céramique. En fonction de l'usage, il est possible d'ajouter des fibres/poudres de tout type. Cependant, pour certains matériaux, par l'impact environnemental de la méthode de production et des matériaux utilisés, ces technologies sont critiquées. C'est alors que de nouveaux matériaux polymères et des bios composites ont vu le jour à l'image du bois, du lin, du bambou ou encore de la farine tout en offrant de très bonnes propriétés thermomécaniques. Voici alors quelques exemples de renforts et de leurs caractéristiques principales :

- Carbone : apporte légèreté, résistance en traction et à la chaleur ;
- Cuivre : apporte de la conductivité thermique et électrique ;
- Kevlar : apporte de la résilience, de la robustesse, de la légèreté et la capacité de se déformer sans perdre en résistance ;
- Verre : apporte de la rigidité et de la durabilité ;
- Lin : apporte une meilleure résistance en flexion et est biodégradable ;
- Bois : apporte de l'esthétique et est biodégradable.

Il est non seulement possible de jouer sur la géométrie et l'esthétique, mais aussi sur les propriétés mécaniques comme la résistance traction/compression, le module d'Young, résistance en flexion, au cisaillement ... Cependant, au sein de la microstructure, cela altère la

porosité de la pièce en créant du vide sur l'interface matrice/fibre, mais aussi entre les couches. Cette propriété est directement liée au pourcentage de fibre présent (Wickramasinghe, Do, & Tran, 2020).

Tableau 1.2 Domaine d'application des composites thermoplastiques par dépôt de filament fondu

Tiré et adapté des travaux de Singh & al. (2020, p. 4-6)

<i>Matrice</i>	<i>Renforcement</i>	<i>Application</i>
<i>PLA</i>	Bronze	Structurel
<i>ABS</i>	Cuivre/fer	Thermique
<i>ABS</i>	Montmorillonite	
<i>ABS</i>	Graphène	Structurel et Thermique
<i>ABS</i>	Fibre de Carbone	Support de Charge
<i>PLA</i>	Carbone	
<i>PPR</i>	Graphène	Électrique
<i>EVA</i>	Graphite	
<i>PLA</i>	Graphite	Électrique et Thermique
<i>PLA</i>	Graphène	
<i>PCL</i>	Verre bioactif	
<i>PLA/PEG</i>	Verre de titane	Biomédical
<i>PCL</i>	Phosphate	
<i>PCL</i>	HAP	

L'un des plus grands défis pour ces matériaux est de les ancrer concrètement dans la conception de systèmes. En effet, ils sont principalement utilisés pour effectuer des prototypes conceptuels et des recherches universitaires (Singh, Ramakrishna, & Berto, 2020). Dans un premier temps, il est primordial de connaître les impacts des polymères thermoplastiques, avant de se pencher sur les composites renforcés par des fibres. Dans les travaux de Wickramasinghe, Do, & Tran en 2020, nous comprenons plus en détail le fonctionnement des fibres, servant de renforcement au sein du polymère jouant le rôle de matrice. Les fibres peuvent alors se trouver sous forme

de fibres appelées microparticules, courtes ou longues, ou de poudres appelées nanoparticules. Les fibres sont les plus répandues pour leur utilisation, elles apportent un rapport résistance/poids et confèrent une haute résistance à la corrosion. Il est évident que le choix du composite dépend de l'utilisation souhaitée. Le Tableau 1.2, issu des travaux de Singh et al publiés en 2020, présente les différents domaines d'utilisation des composites ainsi que les renforcements utilisés pour l'impression par DFF.

1.1.2.1 Composites à fibres courtes

En ajoutant des fibres courtes dans le polymère comme renforcement, la résistance de la pièce imprimée est accrue. De plus, elles permettent d'augmenter la résistance à la traction et le module d'Young au détriment de la ductilité, la ténacité et la limite élastique. L'essentiel est alors de contrôler la répartition des fibres, généralement au sein du thermoplastique fondu. Cependant, pour éviter une répartition aléatoire, son contrôle passe par la taille des fibres afin d'éviter des complications durant l'impression, telles qu'un blocage de l'extrudeuse et par le pourcentage de fibre dans la matrice : une augmentation de l'ajout en fibre aura tendance à augmenter la porosité de la microstructure (Wickramasinghe et al., 2020).

1.1.2.2 Composites à fibres continues

Les composites polymères renforcés de fibres continues présentent de nombreux avantages tels qu'un faible poids, une grande durée de vie, une haute résistance mécanique et peu de maintenance ou traitement nécessaire. Ce qui est difficile à obtenir dans les matériaux « classiques » d'ingénierie sans compromis sur les performances. C'est en choisissant la meilleure orientation de la fibre et grâce à la zone d'interface des fibres continues avec la matrice, qu'ils obtiennent une plus grande résistance et rigidité que les composites thermoplastiques renforcés de fibres courtes en augmentant nettement la résistance à la traction ainsi que le module d'Young, toujours aux dépens de la ductilité et de la ténacité. Avec des paramètres d'impression appropriés et l'élimination de défauts tels que la porosité et la mauvaise liaison entre la fibre et la matrice, les propriétés mécaniques de ces composites peuvent être améliorées pour rivaliser avec les propriétés mécaniques des composites

conventionnels. Le secteur de la recherche poursuit ses expériences pour améliorer les propriétés de ces composites, ayant le potentiel de remplacer les matériaux conventionnels (Wickramasinghe et al., 2020).

1.1.3 Les polymères recyclés

Dans une dynamique d'économie circulaire, il est important de penser à la provenance des matières premières, mais aussi à la revalorisation et réutilisation du produit final. La synthèse des polymères est très critiquée, principalement car ce sont les premiers déchets présents dans la nature. Tant la production que le transport ont une empreinte carbone non négligeable à l'échelle planétaire, typiquement, pour l'année 2018, la production de plastique était de 359 millions de tonnes, pour des matériaux qui mettent de 10 à 450 ans à se dégrader. Quant à la quantité, elle devrait doubler d'ici 2040. De plus, les impressions permettent d'être utilisées sans usinage ni autre équipement. Malheureusement, nombreuses sont celles qui finissent comme déchet au bout de quelques utilisations (Madhu et al., 2022). L'idée est de savoir dans quelle mesure il est possible de recycler du plastique et de le réutiliser, principalement dans un contexte industriel et à quelle hauteur les propriétés mécaniques et physiques sont conservées.

Lorsque nous parlons de déchets plastiques, il existe trois manières pour donner une seconde vie aux matériaux. Ils sont tous décrits dans les travaux de Hamad, Kaseem, & Deri, publiés en 2013 et détaillés à tous les polymères qui nous intéressent pour notre projet, selon les trois critères.

- La première est la réutilisation, par exemple en réutilisant une bouteille en tant que contenant. Ce qui ne concerne pas le contexte de cette étude.
- Le second est le recyclage mécanique, aussi appelé physique. Il consiste à broyer les polymères récupérés, le traiter afin de lui redonner une composition identique ou différente de celle initiale.
- Enfin, la dernière est le recyclage chimique, qui consiste à transformer les déchets en des composants pétroliers ou hydrocarbures si ce sont des polyoléfines (PP, PEHD, PEBD, ...) et, dans le cas des polyesters et polyamides (PETP, PA, ...), ils

sont réduits en monomères et pouvant être réutilisés pour la production de nouveaux polymères ou en polymères purs grâce à des solvants adéquats.

Naturellement, le projet s'inscrit dans cette dynamique d'économie circulaire à faible impact environnemental : il sera donc primordial de vérifier l'impact d'une méthode mécanique et chimique sur la revalorisation de ces matériaux.

Les filaments de polymères présentent un prix très élevé. Afin de pallier ce problème, il est possible de recycler tout type de déchet plastique en filament d'impression à l'aide d'une extrudeuse de déchets « open source ». Malheureusement, ce principe a ses limites : les propriétés mécaniques se dégradent à chaque cycle de chauffage et d'extrusion du matériau (Woern et al., 2018). Certains distributeurs ont commencé à commercialiser des filaments issus de polymères recyclés. Voici une liste d'entreprises :

- Kickfly® pour l'ABS,
- Maker Geeks® pour le PLA,
- Refil® et B-PET® pour le PET.

Il est cependant probable que les produits contiennent des contaminants et des traitements chimiques, détériorant ainsi la chaîne de polymère et donnant des caractéristiques mécaniques bien inférieures (Zander, Gillan, Burckhard, & Gardea, 2019). Même si cette solution de recyclage est viable, des contraintes apparaissent. Pour le recyclage du PLA par exemple, il est nécessaire de sécher et de broyer le polymère avant son recyclage afin d'éviter la formation de bulle au sein du filament (Madhu et al., 2022).

Le Tableau 1.3 présente les polymères les plus utilisés par fabrication additive, en observant leur utilisation au quotidien ainsi que leur recyclabilité.

Tableau 1.3 Potentialité du recyclage des polymères communs
Adapté des travaux de Duty & al. (2017), Madhu & al. (2022) et Wickramasinghe & al. (2020)

Polymère	Utilisation	Recyclabilité et contraintes
PLA	<ul style="list-style-type: none"> Déchet d'usine Pot de yaourt Emballages alimentaires 	<ul style="list-style-type: none"> Pertes induites par la réduction de la longueur de la chaîne Broyer et sécher avant recyclage
ABS	<ul style="list-style-type: none"> Tableau de bord de voiture Déchets de l'industrie automobile 	<ul style="list-style-type: none"> Broyer et sécher avant recyclage Gaz toxiques lors du chauffage
Co-polyester (PET, PETG, ...)	<ul style="list-style-type: none"> Bouteille en plastique Emballages alimentaires 	<ul style="list-style-type: none"> Limité à 5 cycles avant pertes notables Broyer et sécher avant recyclage
PP	<ul style="list-style-type: none"> Pièces industrielles Médical 	<ul style="list-style-type: none"> Broyer et sécher avant recyclage
PS	<ul style="list-style-type: none"> Prototypage Outilage Support 	<ul style="list-style-type: none"> Facilité de recyclage Broyer et sécher avant recyclage

Il est à noter que les matrices thermoplastiques offrent une meilleure ténacité et une meilleure recyclabilité que les thermodurcis ou les élastomères (Tekinalp et al., 2014). Avant d'être extrudé, il est tout de même nécessaire d'appliquer un traitement thermique sur les matériaux (Madhu et al., 2022).

Des méthodes existent pour éliminer les corps étrangers ou impuretés du polymère. Il suffit de dissoudre dans un ou plusieurs solvants afin de créer une solution homogène, puis, à l'aide de séparations physiques ou chimiques, la séparation des additifs, colorants, substances odorantes sont éliminés. La résine récupérée est couplée à un non-solvant puis précipitée de nouveau avant d'être récupérée. L'objectif de ce processus est d'utiliser des produits non dangereux, récupérés et recyclés, étant opérés dans un environnement à température et pression faibles. Le phénomène de pyrolyse peut aussi affecter la pièce lorsqu'elle est soumise à des températures trop élevées, il est alors nécessaire d'effectuer un traitement pour l'éviter (Madhu et al., 2022). Dans le cas d'une mauvaise extraction des impuretés, afin d'éviter l'obstruction de la buse, il est possible d'utiliser des températures beaucoup plus élevées pour l'extrusion et des diamètres de buses plus grands, tout en sachant les répercussions liées à l'utilisation de tels paramètres.

Afin d'améliorer les caractéristiques d'un matériau recyclé, il est possible de combiner des matériaux, purs ou de renforts, pour contrer les effets :

- Le ZrO_2 , agissant comme renfort, augmente la résistance à la traction, la dureté et la résistance à de hautes températures ;
- En ajoutant une quantité de graphène physiquement ou chimiquement dans de l'ABS, cela améliore la conductivité thermique et électrique ;
- Pour le PLA :
 - L'ajout de biopolymère améliore les caractéristiques de fusion du matériau, au détriment de la résistance à la traction et de la valeur du module d'Young.
 - Les fibres de carbone offrent une meilleure résistance en flexion ;
 - La dopamine a pour effet d'augmenter la résistance à la traction ;
 - L'ajout de poudres nanocristallines (*Fe, Si, Cr, Al*) agit directement sur le module d'élasticité.

De nombreuses recherches présentent l'ajout de particules métalliques, céramiques et synthétiques, au sein des polymères dans le but de renforcer les propriétés lors du processus de recyclage. À terme, il serait très avantageux que les filaments recyclés remplacent ceux purs, d'autant qu'ils ont la capacité (Madhu et al., 2022). Enfin, dans l'optique de réduire le nombre de cycles du plastique recyclé, une option consiste à éliminer le besoin de filament et à imprimer directement à partir de granulés, de flocons, de rebroyés ou de morceaux de plastique recyclé, que nous appellerons ici des particules (Woern et al., 2018). Pour les renforts, qu'ils soient en carbone, de verre ou autre, ils sont récupérés et revalorisés en état reformés à la géométrie souhaitée : sous forme de poudre ou encore déchiquetée sous forme de fibres.

Le choix des matériaux initiaux est alors primordial dans l'étape de conception. Il est à déterminer en fonction de l'environnement dans lequel il va évoluer ou encore les sollicitations auxquelles il sera soumis. Cependant, comme le précise Tekinalp et al. (2014), afin d'appliquer la fabrication de telles pièces à grande échelle, les techniques et les matériaux de base doivent être améliorés pour répondre aux exigences mécaniques des composants porteurs. Les recherches continuent d'avancer et de produire des résultats : en 2017, de nombreux matériaux imprimés par technologie BAAM (Big Area Additive Manufacturing), ont montré qu'il était

possible de produire des composites présentant des résistances et des rigidités élevées (Duty et al., 2017). De plus, dans une optique de durabilité et d'économie circulaire, la réduction de déchets plastiques par leur revalorisation grâce à des mélanges et la diminution de la consommation d'énergie sont des points ciblés (Oussai, Bártfai, & Kátai, 2021). Les méthodes de collecte et de recyclage des matériaux sont décrites dans les travaux de Mohammed et al. (2017) et de Oussai, Bártfai, & Kátai (2021). Le cycle est présenté en Figure 1.3.

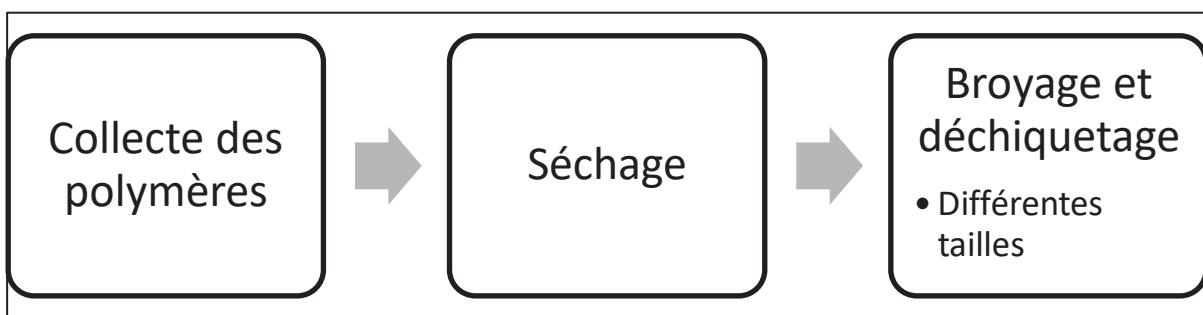


Figure 1.3 Cycle du recyclage des polymères pour la fabrication additive

Cependant, tous les polymères n'ont pas la même facilité à être recyclés. Le PET, par exemple, présente des contraintes : lorsqu'il se décompose, des acides carboniques sont produits et ils viennent altérer les canalisations de l'usine de pyrolyse en obstruant et créant de la corrosion. Certains plastiques présentent donc des impuretés pour le recyclage qu'il faut nécessairement éliminer par un recyclage chimique, combiné au recyclage mécanique (Madhu et al., 2022). Il vient alors le principal problème concernant le recyclage et la réextrusion des polymères : la présence d'impuretés microscopiques et macroscopiques à cause du processus ou de leur utilisation antérieure (Oussai et al., 2021). Il est alors possible de combiner des polymères ou d'incorporer des additifs pour faire varier les propriétés mécaniques et le poids des molécules en augmentant microscopiquement la taille de la chaîne (Mikula et al., 2021). Comme évoqué dans la prochaine partie de cette étude, les polymères renforcés confèrent des propriétés mécaniques comparables à des composites traditionnels par l'incorporation de fibres courtes ou continues, naturelles, synthétiques, céramiques ou métalliques. Elles permettent de réduire le poids de la structure tout en allongeant la durée de vie, sa résistance et donnant des performances qui ne nécessitent que peu de maintenance (Wickramasinghe et al., 2020). La

première source de dégradation des propriétés est liée à la répétition des cycles de changement de phase solide/liquide, qui vient modifier certaines liaisons moléculaires et introduire, à terme, une dégradation, dite, thermique. Cependant, en mélangeant un polymère recyclé avec un polymère vierge, en jouant sur les dosages, il est possible de récupérer de bonnes caractéristiques mécaniques grâce à une meilleure répartition des différentes tailles de fibres au sein de la matrice, d'après une hypothèse formulée par (Hill et al., 2018). Il est intéressant de constater, en Figure 1.4, dans le cas d'un mélange d'ABS et de fibre de carbone (CF), que les propriétés mécaniques en traction restent du même ordre de grandeur, avec une proportion nulle, de 20% et de 100% de matériau réutilisé. Enfin, la décomposition et la détérioration des polymères s'observent dans la modification de la stabilité thermique, diminution du poids moléculaire et le changement des propriétés mécaniques. Cependant, ils ne diffèrent que très peu des matériaux non recyclés et certains ont même tendance à devenir plus performants sur certains points avec les cycles de recyclage (Mikula et al., 2021). C'est ce qu'illustre la Figure 1.5, mettant en lumière l'impact du PET recyclé sur les propriétés de traction.

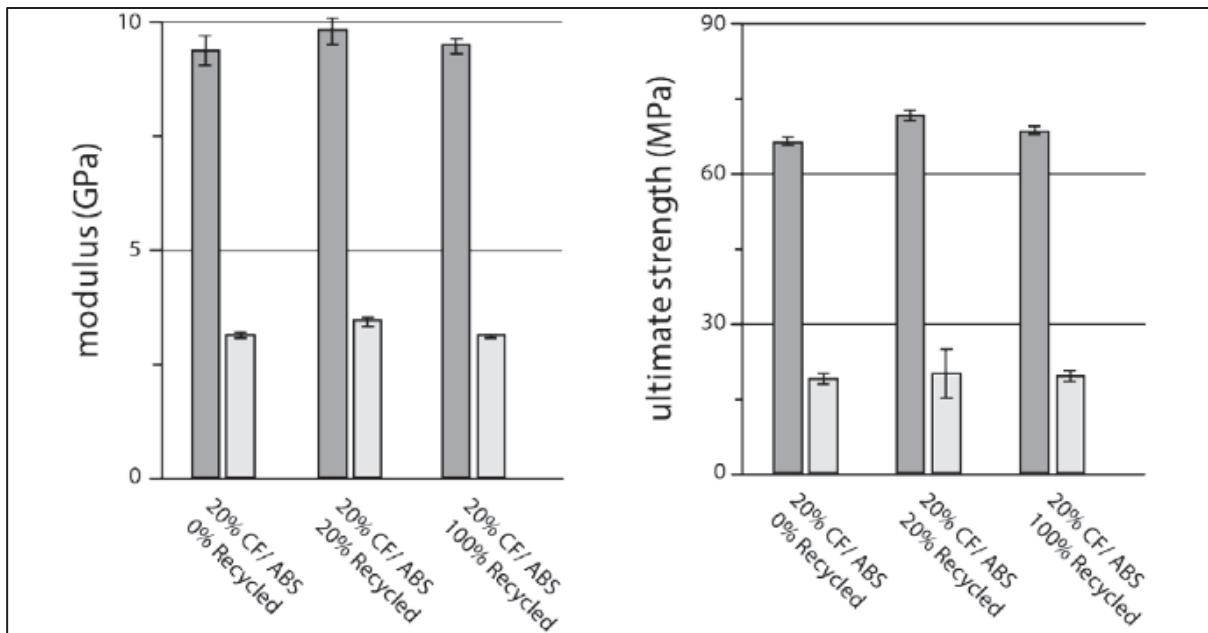


Figure 1.4 Résultats de traction (E et σ_m) pour 20% fibre de carbone (CF)/ABS : 100% vierge, 20% recyclé, et 100% recyclé dans la direction longitudinale (gris foncé) et transversale (gris clair) de l'éprouvette les barres d'erreur indiquent un écart-type par rapport à la moyenne

Tirée des travaux de Hill et al. (2018, p. 16)

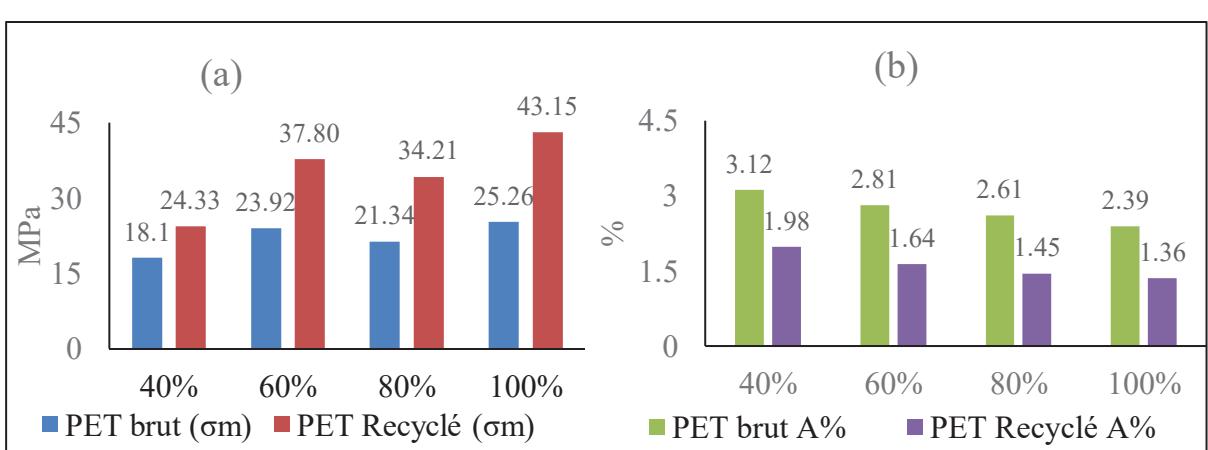


Figure 1.5 (a) Résistance à la traction (σ_m) en MPa et (b) allongement à la rupture ($A\%$) du PET brut et recyclé moyenné sur cinq essais
Tirée et adaptée des travaux de Oussai et al. (2021, p. 6-7)

Dans cette optique, il est possible de sélectionner des matériaux issus du recyclage pour les utiliser comme composants structuraux, il faut cependant connaître les avantages et inconvénients de leur utilisation. Le Tableau 1.4 présente les différentes caractéristiques physiques et mécaniques des matériaux destinés à être étudiés dans le projet.

Tableau 1.4 Paramètres théoriques des matériaux retenus pour le projet
Tiré des travaux de Baïlon & Dorlot (2000, p. 586-587)

Matériau	masse volumique $g.cm^{-3}$	Module d'Young à 20°C GPa	Résistant à la traction MPa	Allongement à la rupture %	Température de transition vitreuse °C	Température maximale d'utilisation °C	Température de fusion °C	Contraction à la solidification %
PEBD	0.93	0.35	9.5	600	-110	60	115	2.4
PEHD	0.95	1.1	32.5	850	-110	100	130	3
PEHD +20% FV	1.1	-	16	20	-110	-	130	-
PP	0.9	1.35	30	600	-10	-	170	1.75
PP +40% FV	1.0	8.5	82.5	3	-	-	170	0.75
PS	1.04	3	40	4	90	70	-	0.4
PETP	1.355	3	-	100	73	100	255	0.5

1.2 La fabrication

Lors de tout le processus de fabrication, il est nécessaire de prendre en compte l'utilité finale de la pièce. Premièrement lors de la conception sur un logiciel de CAO pour qu'elle réponde au besoin. Dans un second temps, le tranchage et l'orientation des fibres déterminent une orientation de fonctionnement. Dans un troisième temps, la fabrication par l'imprimante et, enfin, le post-traitement, si nécessaire. L'ensemble de ces paramètres et leurs influences sont répertoriés dans la suite de cette revue de littérature puis sont synthétisés dans le tableau présenté en ANNEXE I.

1.2.1 Des problèmes inhérents à la fabrication additive

En effectuant toutes les combinaisons existantes de paramètres dans une optique d'optimisation, de nombreux défauts liés à la méthode de fabrication apparaissent. Beaucoup

de paramètres entrent en jeu. Après la conception de la pièce imprimée, il faut réfléchir comment l'orienter sur le plateau. Dès cette étape, il faut anticiper les sollicitations auxquelles la pièce sera confrontée, car une forte anisotropie, accentuée par les fibres, est présente due à la méthode de fabrication, tant en DFF qu'en FGF. Il est important de travailler dans le sens des fibres et de l'impression : un mauvais tranchage ou une mauvaise orientation provoquerait une séparation destructrice des couches. La technologie BAAM et les travaux de Duty & al. en 2017 ont montré ce résultat pour des matériaux renforcés de fibres. Ces dégradations s'expliquent aussi par les contraintes résiduelles de température, les microvidés dans la matrice, proportionnels à la quantité de fibres, une distribution inégale des fibres au sein de la matrice, entraînant des zones poreuses et une rugosité de surface créée par la superposition de couches, nommée aussi effet d'escalier illustré en Figure 1.6. De plus, l'étanchéité aux gaz et liquides est mauvaise, ce qui limite leur utilisation dans ce domaine. Les facteurs qui ont le plus d'impact sur l'impression de ces thermoplastiques renforcés sont la température d'impression, l'orientation des fibres et l'épaisseur de couche (Wickramasinghe et al., 2020). L'impact du chauffage est alors répété à chaque passage du polymère dans l'extrudeur, s'ajoutant aux contraintes de cisaillement du processus et au phénomène d'oxydation, affectant directement la santé du polymère. (Madhu et al., 2022). En dehors des propriétés thermiques, la superposition de couches induit la création de vide, illustré à la Figure 1.7. L'orifice circulaire de la buse dépose le filament sur la couche inférieure. Au moment du dépôt, le contact est linéaire, mais au bout de quelques instants, la surface de contact s'agrandit et nous observons localement la fonte de la couche inférieure pour assurer la liaison. La température de la couche inférieure, nettement moins élevée que celle sortie de la buse vient alors refroidir par conduction la couche supérieure avant que le contact entre les deux couches soit fait sur toute la largeur du filament. Lorsque l'impression présente des couches alignées, le phénomène décrit emprisonne en son cœur des quantités de vide. Ces vides peuvent alors créer des concentrations de contraintes. Malgré cela, le processus de fabrication additive favorise l'orientation moléculaire des chaînes de polymères, ce qui améliore les propriétés en traction (Tekinalp et al., 2014). Cependant, leur utilisation à des fins d'étanchéité ou de conduites de liquide ou de gaz est compromise. Ce qui est largement accentué par l'ajout de fibres (Wickramasinghe et al., 2020).

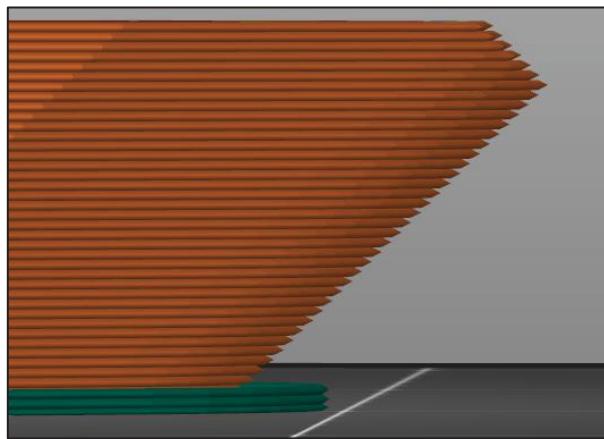


Figure 1.6 Effet d'escalier mis en valeur par le tranchage d'une pièce sur le logiciel Prusa Slic3r

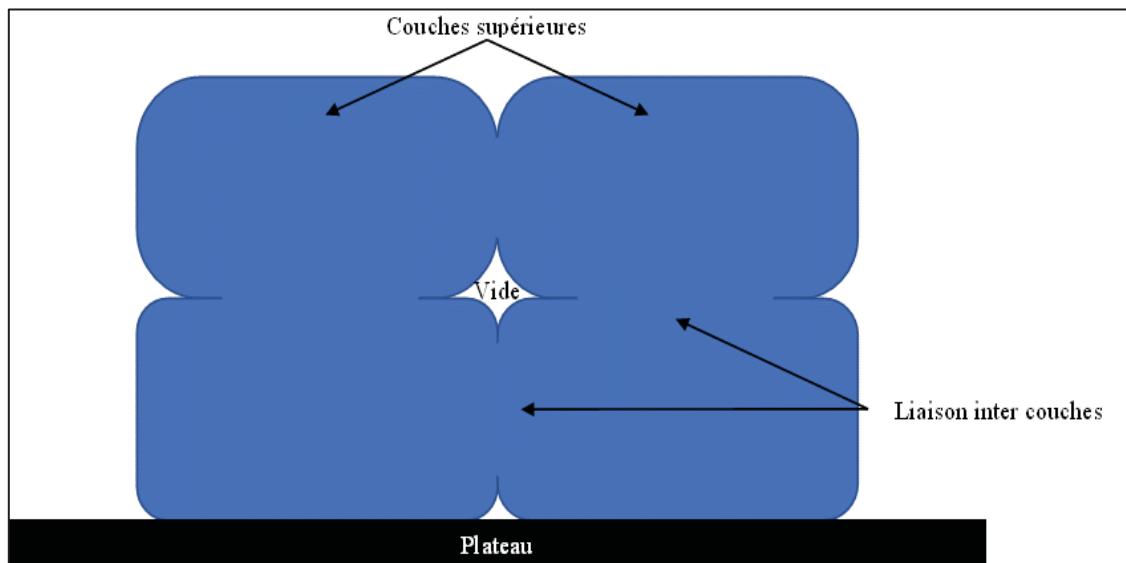


Figure 1.7 Mécanisme de création de vide au cours de l'impression des couches

La température impacte aussi la pièce en cours d'impression, tout au long du processus. Le gradient de température qui se crée entre les couches inférieures, plus froides, avec la superposition de nouvelles couches, plus chaudes, provoque des contraintes internes non uniformes. Il est essentiel que le filament se dépose sous forme liquide. D'un côté, cela sert à prendre la forme souhaitée et de l'autre, par sa température, il fait fondre localement la couche du dessous pour assurer une liaison interlaminaire. Malheureusement, si ces contraintes sont

trop importantes, des déformations sont observées et le phénomène de gauchissement, Figure 1.8, se présente.

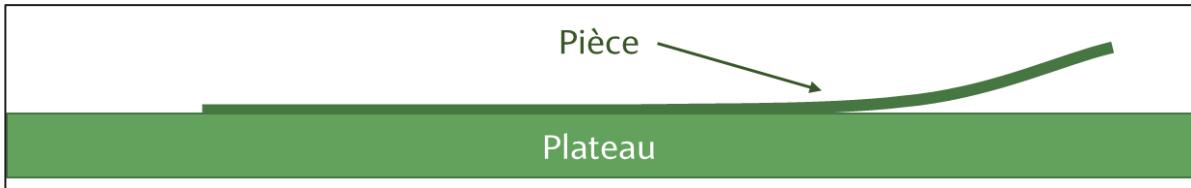


Figure 1.8 Phénomène de gauchissement lors d'une impression

Il peut être accompagné de délamination à cause de retraits transversaux, longitudinaux, flambage ou encore de la torsion. Il est possible de contrer ses effets grâce à la chauffe du plateau, des vitesses de dépôt réduites, le réglage des épaisseurs de couches. Sur certaines imprimantes, l'ajout d'une colle ou d'un adhésif directement sur le lit d'impression garantit au maximum l'adhésion de la pièce au plateau et de compenser les contraintes, sans pour autant les éliminer (Wickramasinghe et al., 2020). Il est aussi possible d'imprimer un plateau support plein, situé à la base de la pièce, qu'il est possible de séparer de la pièce au terme de l'impression. Cette solution est souvent utilisée lorsque l'orientation de la pièce oblige une petite surface de contact sur le plateau. Afin d'entretenir aussi le mécanisme des imprimantes, réduire la viscosité du polymère réduit l'usure prématuée des moteurs. En insérant un préchauffage avant l'extrusion dans le système, il est possible d'une part de diminuer la viscosité du matériau et d'une autre cibler plus précisément la température de fusion (Woern et al., 2018). Les contraintes thermiques sont alors l'obstacle majeur pour les polymères, mais surtout la fabrication additive. Il est important de comprendre ces phénomènes et d'adopter des stratégies efficaces à petite échelle. Pour les polymères renforcés de fibres, les problèmes sont similaires, parfois réduits à l'instar du gauchissement par l'ajout de fibre de carbone, parfois accentué à l'image de l'anisotropie. Dans le cas des fibres de carbone, il est possible de constater un arrachement des fibres lié à une faible liaison entre fibres/matrice. Une bonne imprégnation est nécessaire. Cette amélioration d'adhérence n'est pas que bénéfique pour le matériau : il améliore les caractéristiques mécaniques (Tekinalp et al., 2014).

Dès lors, les conséquences sont démultipliées quand il s'agit d'un système à grande échelle et à haut débit. Compton et al. ont proposé dans leurs travaux de recherches en 2017, un modèle de prédiction comportemental thermique permettant de modéliser, suivant un modèle simple dimension, les effets de l'impression sur le polymère durant tout le processus. Il existe trois types de température cruciale pour un polymère. La Figure 1.9 illustre, pour les thermoplastiques, le comportement du matériau en fonction de la température. Son effet est réversible pour cette famille de polymère.

- Lorsqu'on se trouve dans la zone I, à basse température, l'état est dit vitreux, dur est relativement fragile, ce qui s'explique par le blocage des chaînes macromoléculaires.
- Une fois le seuil de la température de transition vitreuse franchi (θ_v), le polymère se déforme plus facilement grâce à l'agitation thermique, sa souplesse est comparable à un caoutchouc (Zone II).
- Enfin, la zone III, marquée par la température caoutchoutique θ_c , présente une chute considérable du module d'élasticité en donnant un comportement de liquide visqueux au matériau.

De plus, il est possible de minimiser ou de contrer les défauts décrits précédemment. Dans les travaux de Wickramasinghe et al., en 2020, quatre méthodes sont présentées, synthétisées dans le Tableau 1.5.

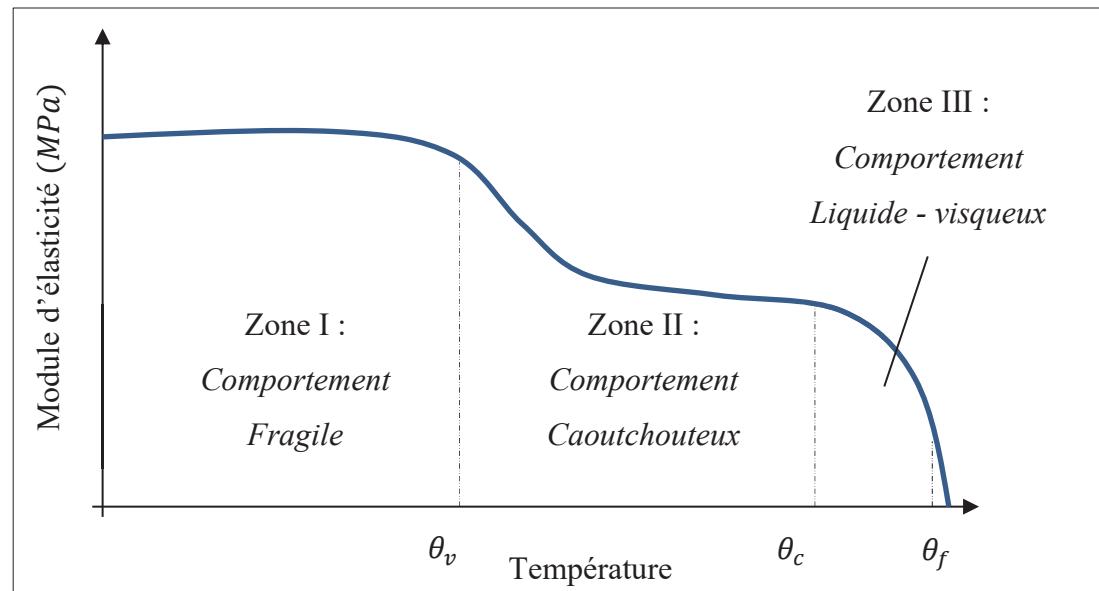


Figure 1.9 Variation du module d'élasticité en fonction de la température pour les thermoplastiques

Tirée et adaptée des travaux de Baillon & Dorlot (2009)

Tableau 1.5 Différentes méthodes de post-traitement pour la fabrication additive
Tiré et adapté des travaux de Wickramasinghe et al. (2020)

Traitement chimique	Avantages	➔ Améliore la qualité de surface ➔ Renforce la liaison fibre/matrice <i>Les produits sont différents</i>
	Inconvénient	• Affecte la résistance de la pièce quand la qualité de surface est améliorée
Traitement Laser	Avantages	➔ Améliore la qualité de surface en réduisant la rugosité ➔ Améliore la résistance de la pièce
	Inconvénient	-
Traitement thermique (recuit)	Avantages	➔ Comble les lacunes internes ➔ Lisse les surfaces et gomme l'effet d'escalier ➔ Minimise les tensions superficielles ➔ Améliore la cohésion et les caractéristiques mécaniques <i>L'un des post-traitements les plus utilisés.</i>
	Inconvénient	-
Ultrasons	Avantages	➔ Améliorent l'imprégnation des fibres ➔ Au cours de l'impression, directement sur le plateau, permettent de réduire l'effet d'escalier ➔ Permettent de fusionner les vides et les lacunes d'une pièce finie ➔ Augmentent des performances mécaniques <i>Nouveau post-traitement sans aucune réaction chimique</i>
	Inconvénient	-

Des modifications de l'environnement d'impression peuvent aussi affecter la qualité de la pièce. Il suffit d'effectuer l'impression sous vide pour éliminer l'effet d'escalier ou encore d'imprimer dans une atmosphère d'azote pour améliorer les propriétés mécaniques et lisser les surfaces. Il est à noter que les pièces issues de la fabrication additive présentent tout de même des caractéristiques mécaniques intéressantes, typiquement le module d'élasticité et la résistance à la traction peuvent obtenir un gain respectif de 700% et 115% grâce à l'ajout de fibre. Quant au procédé en lui-même, il n'a rien à envier au moulage par compression. En effet, l'orientation des fibres au sein de la matrice est significativement plus faible que ce que la fabrication additive permet, jusqu'à plus de 90%, dans le sens de l'impression. (Tekinalp et al., 2014)

1.2.2 Le recyclage impactant la fabrication

Malgré des paramètres optimaux, comme vus précédemment, les propriétés mécaniques décroissent avec les cycles d'extrusions, particulièrement à cause des cycles de grandes variations de température. Cela impacte la mésostucture et l'adhérence entre les couches. Ce changement de phase, solide à liquide, induit des dégradations rendant les polymères thermiquement instables, faisant varier les longueurs de chaînes, réduisant le poids moléculaire, modifiant la viscosité et créant donc des changements structurels à cause de la dépolymérisation ou d'une scission aléatoire (Mikula et al., 2021). Les polymères ont un nombre de cycles charnières avant de voir leurs propriétés décroître. Pour le PLA, la stabilité cristalline et la stabilité de la masse moléculaire sont maintenues jusqu'à 5 cycles (Badia, Strömborg, Karlsson, & Ribes-Greus, 2012). Il est observé, même après le second cycle, que la scission des chaînes engendrée par ce processus vient impacter directement la masse molaire du matériau, sans pour autant altérer les groupes fonctionnels propres au PLA. Ceci s'illustre par l'apparence d'une cristallisation froide sur les thermographies.

L'exposition à l'oxygène peut aussi avoir un impact sur la dégradation des polymères, le PE et le PLA sont notamment sujets à ce processus (Madhu et al., 2022). Cependant, l'orientation des fibres est très importante dans ce processus de fabrication, c'est ce qu'il le diffère d'autres

tels que le moulage ou encore l'injection. Ce sont non seulement les fibres, mais aussi les molécules qui sont orientées de manière préférentielle. Ce qui est grandement accentué par l'ajout de fibres. C'est dans cette optique qu'il est parfois aussi préférable d'augmenter l'adhérence des couches pour limiter cette anisotropie, en augmentant par exemple la hauteur de couche, la taille moyenne des fibres ou en choisissant des vitesses plus lentes (Tekinalp et al., 2014). Les travaux de Ramezani, Dana et al. (2019), ont permis de mieux comprendre, grâce à des analyses microstructurales, les relations entre les procédés de fabrication et les propriétés mécaniques obtenues. En effet, pour des directions d'impression variables : 0° (longitudinal), $+/-45^\circ$ (alterné), $0^\circ/90^\circ$ (alterné), 90° (transversal); d'éprouvettes de traction de l'ABS, une comparaison a été effectuée, illustré Figure 1.10.

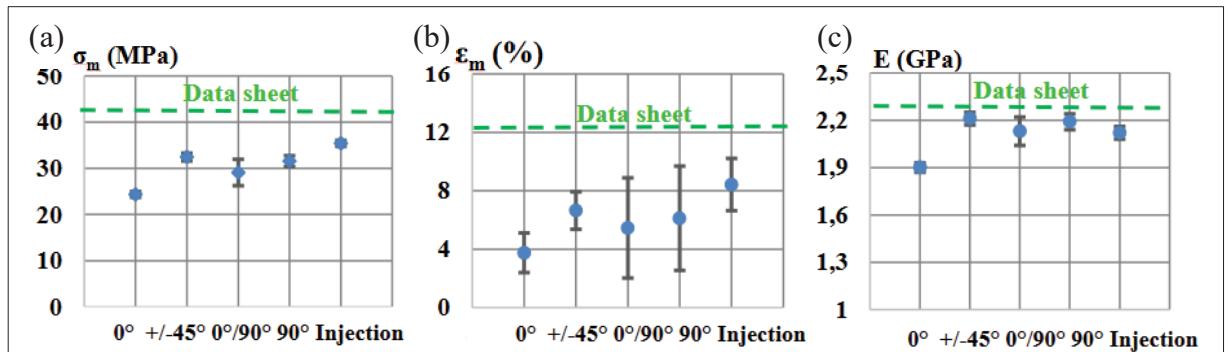


Figure 1.10 Comparaison des propriétés de traction obtenues par différentes méthodes de fabrication (a) Résistance à la traction (b) Allongement à la rupture (c) Module d'Young

Tirée des travaux de Ramezani Dana et al. (2020, p. 10)

De plus, à l'aide d'analyses microstructurales des couches après les essais de traction, une corrélation entre la microstructure et le processus de fracture ont été faites. Les rayons X mettent en valeur les microvidés dans ce processus, ce qui induit une porosité, directement lié au parcours d'impression. Enfin, dans le processus du recyclage, de nouvelles contraintes apparaissent avec l'augmentation de particules, ce qui peut entraîner l'obstruction des buses. Cela peut être contrôlé en utilisant des températures de fusion bien plus haute ou encore des diamètres de buses plus grands. Cependant, cela vient naturellement influencer respectivement sur les paramètres d'impression (temps de couche, vitesse de déplacement de la buse ...) et la qualité d'impression. Afin d'évaluer le potentiel de l'impression 3D pour les éléments porteurs, Tekinalp et al. (2014) ont aussi cherché à comprendre et évaluer les opportunités que

présentaient les composites imprimés. Il vient, afin de tirer le maximum des capacités de cette méthode de fabrication, qu'il est nécessaire de minimiser les formations de pores, la rupture des fibres durant le compoundage et l'amélioration de l'adhérence interfaciale entre fibre et matrice, dans le but d'atteindre le plein potentiel de la fabrication additive de matériaux composites.

1.3 Les contraintes de mise en œuvre

Grâce à la fabrication additive, il est possible de faire des pièces personnalisées et de formes très complexes. Aujourd'hui, dans ce processus, les recherches autour des matériaux et procédés se sont bien développées. Il est alors possible d'affirmer que cette technologie peut être utilisée pour des modèles architecturaux et des bâtiments à grande échelle. Cependant, en 2016, des limites apparaissaient à l'utilisation généralisée de la fabrication additive, comme : l'absence de mise en œuvre à grande échelle, la lacune dans la modélisation des données du bâtiment ainsi que les coûts du cycle de vie des projets de construction et du bâtiment imprimés (Wu, Wang, & Wang, 2016).

Pour que chaque projet aboutisse, il est nécessaire de faire face à des obstacles, au nombre de 5 (Garmulewicz, Holweg, Veldhuis, & Yang, 2018) :

- **Technologique** : La qualité fonctionnelle des produits et des coûts élevés n'induit-elle pas un frein pour le consommateur ?
- **Économique** : ce processus est-il viable économiquement, tant pour le consommateur que l'industriel ?
- **Social – Culturel – Comportemental** : le facteur recyclage de la part des consommateurs, est-il assez ancré et important, connaissent-ils le potentiel de la valeur des matériaux qu'ils ont à travers leurs déchets? Avons-nous aussi les compétences locales pour sensibiliser et rendre accessible?
- **Organisationnel** : disposons-nous des ressources nécessaires, sachant, par exemple, qu'un manque de disponibilité, voire l'absence de machine de recyclage à petite échelle est constatée?

- **Réglementaire** : Est-il possible de se plier aux réglementations et normes prescrites?

Au sein des mêmes travaux, qui étudient, pour la ville de Londres, les perspectives des polymères à entrer dans une dynamique d'économie circulaire malgré les ressources de tri et revalorisations des déchets déjà en place, Garmulewicz & al. présentent les principaux freins à l'utilisation de polymères recyclés sont les problèmes de contamination, de la sécurité vis-à-vis de la réglementation et du manque de recyclage chez les consommateurs. Cependant, il est remarqué que le processus de recyclage est d'autant plus efficace lorsqu'il se fait à grande échelle. Il peut donc être intéressant de commencer au niveau régional/provincial avant de centraliser une collecte à une ville.

Il est important de connaître aussi les impacts des éléments sur les pièces imprimées durant leur utilisation. La question de la dilatation thermique, surtout pour un matériau utilisé dans un contexte de serre industrielle, l'humidité présente peut aussi réagir avec les chaînes de polymères. Il est nécessaire d'anticiper ces phénomènes et de les contrôler dans le cycle de fabrication. Mikula et al. publient (2021) le mécanisme de dégradation des polymères :

- Formation d'oligomères (hydroxyle et carboxyle),
- Estérification,
- Transestérification intermoléculaire, y compris l'échange d'esters entre les molécules. Transestérification intermoléculaire, y compris l'échange d'unités ester entre les différentes chaînes,
- Thermo-oxydation,
- Procédé de procédé de microcompoundage.

Pour connaître les capacités mécaniques, il est nécessaire d'effectuer des tests afin de dimensionner la durée de vie et la résistance de la pièce imprimée. Une fois les données expérimentales récupérées, nous pouvons les renseigner dans un logiciel d'éléments finis pour modéliser et étudier le comportement. C'est ce qu'il a été fait par Hill et al. (2018), en générant un grand nombre de données qui permettent de calibrer ainsi que de vérifier des modèles

structurels et permettre des conceptions efficaces. Ce projet vise initialement à étudier les matériaux pour concevoir un véhicule. Ce que nous pouvons étendre à d'autres domaines.

Quant aux normes auxquelles il est possible de se référer, il existe différents codes du bâtiment et de la construction, dépendant de la région du globe dans laquelle le projet voit le jour, mais il existe aussi une norme rédigée par UNM 920, nommée la norme ISO/ASTM DIS 52939, qui vise à donner des conditions sur la fabrication additive pour la construction — principes de qualification — éléments de structure et d'infrastructure. Enfin, plus précisément si en s'attardant sur les serres agricoles, la Commission canadienne des codes du bâtiment et de prévention des incendies rédigée en 1996 décrit des contraintes de mise en œuvre pour l'élaboration de ce projet. Dans le peu de sections au sujet des serres (4.2.2.1, 2.2.2.3, 2.2.3.1, 2.2.4.1), il est à retenir que les toits sont soumis à des normes identiques que les autres bâtiments agricoles à occupation humaine. C'est-à-dire que la structure porteuse doit résister à une surcharge uniforme due à la neige d'au moins 0.7 kPa. Pour les séismes et les incendies, il n'y a aucune restriction, en revanche, pour le vent, elle doit être dimensionnée avec une pression dynamique minimale de référence utilisée pour le calcul des éléments structuraux et il sera considéré que cette valeur ne serait dépassée qu'une fois par décennie.

Enfin, dans une dimension économique, en fonction du matériau et du projet, différentes méthodes de fabrication peuvent être utilisées. Pour ce projet, l'importance n'est pas de pouvoir effectuer des pièces micrométriques. Ce projet entre donc dans la dimension de fabrication de grandes pièces, d'usage mécanique et structurel, pour de la grande série. La FGF et le moulage par injection sont donc deux méthodes ciblées.

1.4 Synthèse

Depuis des années, une dynamique se crée vis-à-vis de l'impression 3D à petite et grande échelle. Cependant, comme le rappellent Wickramasinghe et al., peu s'attardent sur l'impression de composite. Ce domaine est en constante évolution avec la création de nouveaux thermoplastiques, nouvelles fibres, une pluralité de combinaison est possible, ce qui entraîne

un grand nombre de facteurs à ajuster jouant sur la qualité et la performance. La fabrication additive n'est pas une solution unique qui peut résoudre tous les problèmes de l'industrie de la construction. Loin de là, elle s'installe peu à peu dans ce domaine. Pour pouvoir fonctionner à plein potentiel, les exigences de l'envergure du projet et des matériaux d'impressions utilisés doivent être satisfaites (Wu, Wang, & Wang, 2016). De nombreuses recherches sont encore à mener, particulièrement sur la mise en œuvre dans le monde réel ; à grande échelle et pour une généralisation globale (Ji et al., 2021) & (Jassmi, Najjar, & Abdel-Hamid, 2018). Le choix des polymères conditionne beaucoup de paramètres et de contraintes par leur composition chimique, il est alors possible de les optimiser en jouant sur les paramètres de conception et de fabrication, mais il faut tenir compte des défauts intrinsèques. Il existe un grand nombre de polymères, beaucoup de couplage sont encore à explorer comparativement à certaines combinaisons désormais répandues qui sont maîtrisées. Une certaine perspective est aussi à observer avec la mise en place du recyclage local, voire personnel, grâce à des extrudeuses de filaments ménagères. Cela nécessite cependant quelques connaissances et traitements, particulièrement dans le cas où la pièce réusinée sera soumise à des contraintes mécaniques. Malgré tout, il est possible de concevoir un polymère précis, répondant au maximum aux attentes tout en prenant en compte tous les paramètres du recyclage qui entre dans ce processus et ne freine pas la réalisation de projets comprenant des structures portantes. Bien entendu, il est préférable d'utiliser des polymères composites renforcés pour améliorer au maximum la capacité du matériau et contrer les effets néfastes du principe inhérent de la fabrication additive. Enfin, au niveau économique, il est certain que de manière unitaire, concevoir une pièce en 3D par fabrication additive reste le plus rapide, le moins coûteux et le plus avantageux. Cependant, en grande série, une étude comparative englobant le coût de revient, le cycle de vie, les caractéristiques mécaniques et le temps de fabrication serait à envisager pour vérifier quelle méthode serait la plus avantageuse. Au terme de ces lectures, des avancées et des recherches en cours, il ne semblerait pas que la fabrication additive soit encore profitable par rapport à d'autres procédés. Elle a le potentiel, mais le chemin est encore long. Il est aussi à déplorer que les documents traitant sur les dégradations sur les propriétés mécaniques soient rares et que les lectures ne prennent pas en compte tous les aspects, notamment, il est possible d'observer que l'environnement d'évolution, avec la présence de gaz, d'humidité, n'est pas

évoquée. Il serait intéressant de connaître leur évolution comportementale et structurelle dans ces conditions.

Enfin, toutes ces lectures confortent dans l'idée de pouvoir utiliser les matériaux polymères composites pour l'utilisation de structures portantes. Il est possible de cerner les différents enjeux, dans la collecte et le développement des matériaux, la fabrication ainsi que son utilisation. Pour ce projet, l'utilisation de fibres courtes sera privilégiée, étant donné le principe de fabrication d'une machine de FGF ou celle du moulage par injection. Il est alors important de fixer des critères d'acceptation pour chaque phase de l'utilisation du matériau afin de correspondre tant aux attentes mécaniques, chimiques d'utilisation et de fabrication.

CHAPITRE 2

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

L'objectif est de trouver un matériau performant issu d'un ou de plusieurs mélanges de déchets polymères recyclés de l'agriculture. Le matériau doit répondre aux contraintes auxquelles il sera soumis durant son utilisation en tant que structure portante de serre agricole et répondre au cahier des charges qui sera défini dans la suite du projet par les équipes de structure et d'architecture. Ce qui correspond tant à des sollicitations mécaniques, qu'à des sollicitations physiques et thermiques dues à une exposition en plein air toute l'année, avec des différentiels thermiques et d'hygrométrie entre l'intérieur et l'extérieur de la serre. C'est alors à l'aide d'une batterie d'essais et de tests que les différentes formulations de polymères renforcés sont testées et comparées. Les seuils et critères d'acceptation limitant restent généraux à ce stade, ils seront davantage sélectifs lors de la suite de l'application faite sur ces matériaux. Cela permet alors de dresser toutes les caractéristiques des polymères bruts et renforcés, pour ensuite affiner la composition optimisant les propriétés souhaitées.

2.1 Matériaux

Dans le but de revaloriser les déchets polymériques de l'agriculture en les utilisant comme matière première pour fabriquer des éléments structuraux, la première étape est de recenser ainsi que de se procurer, auprès d'industriels ou directement avec les centres de déchets de l'agriculture, les différents matériaux disponibles. L'ensemble des matériaux récoltés, ainsi que les quantités sont synthétisés dans le Tableau 2.1. Les trois sources de matériaux sont :

- AgriRÉCUP fournissant des polymères issus de déchets agricoles;
- CED-Lo fournissant des polymères issus de déchets industriels;
- CEAD fournissant un matériau renforcé à base de fibre de verre.

Le polypropylène chargé à 30% de fibre de verre (PP-FV30%), fourni par CEAD, ne fait pas partie de nos matériaux bruts, c'est un composant qui va venir charger nos matériaux retenus afin de décliner leurs compositions, et donc, leurs propriétés. C'est un matériau initialement

utilisé pour la fabrication additive, par un fournisseur de machine FGF, qui passe donc l'étape de sélection, sachant qu'il est extrudable et applicable à notre projet. Ses caractéristiques sont situées en ANNEXE II. Les mensurations des fibres de verres du matériau sont analysées dans la partie résultat, n'ayant pas d'information à ce sujet.

Idéalement, par volonté d'effectuer un projet entrant dans une dynamique d'économie circulaire appliquée au domaine agricole, les déchets de l'agriculture seraient privilégiés, mais cela dépend totalement de leurs propriétés, d'une part physique et mécanique, d'une autre part de la qualité du matériau fourni par l'industriel. Dans un premier temps, il est possible de déterminer, de manière visuelle, si les matériaux présentent des contaminations pouvant altérer soit les propriétés soit, tout simplement, leur revalorisation.

Tableau 2.1 Sources et quantité des matières premières

	AgriRÉCUP				Ced-Lo			CEAD
	PEBD	PEBD - L	mPEBD	PEMD	PEHD	PP	PET	PP-FV30
Quantité (kg)	15	15	15	15	15	25	25	>50
Qualité	Bonne – Non pollué	Pollué (Papier)	Pollué (Papier)	Bonne – Non pollué	Bonne – Non pollué			
Forme du matériau	Pastille	Pastille	Flocon	Flocon	Flocon	Flocon	Flocon	Pastille
Provenance	Bâches	Pellicules	Tubulures		Contenants		Bouteilles	Industrie

2.2 Matériaux retenus

Une fois ces matériaux collectés et stockés, nous devons préparer un arbre de décision qui permettra de déterminer des critères d'acceptation ou de rejet pour tous les matériaux. La Figure 2.1 présente l'arbre de décision. Chaque critère est important dans le processus :

- **Contamination** : en cas de présence de papier ou d'autres impuretés macroscopiques, cela peut engendrer des problèmes au niveau de la fabrication et particulièrement des dégradations dans les mécanismes. Si elle est de l'ordre microscopique, voire moléculaire, les impuretés peuvent engendrer des contaminations directes avec l'environnement : rappelons tout de même que le but est de concevoir une structure de serre agricole, qui sera en contact avec des plantations, potentiellement de fruits ou de légumes destinés à la consommation humaine;
- **Abrasivité** : dans le cas de matériaux, dits abrasifs, par la présence excessive de fibre par exemple, elle est la source d'endommagement de la tête d'extrusion ou de la buse lors du passage répété et continu du matériau à travers le mécanisme pour la fabrication;
- **Forme du matériau** : il est nécessaire d'avoir de petits volumes de matière afin de faciliter la fonte du matériau et surtout son insertion dans les mécanismes de fabrication telle que les buses ou vis sans fin;
- **Facilité à extruder** : cela va de pair avec les propriétés du matériau. Les polymères thermoplastiques sont les seuls avec lesquels nous pouvons permettre du recyclage, mais il faut de plus qu'ils soient aisément extradables, dans le but d'avoir une production efficace à terme;
- **Quantité minimale** : Pour effectuer par la suite des tests mécaniques et chimiques, il faut produire un minimum de matière ainsi que pour obtenir un matériau homogène dans le cas de mélange. Il faut aussi que la production puisse s'approvisionner en quantité suffisante;

Les tests mécaniques et chimiques révéleront quant à eux d'autres critères, qui seront développés dans les parties suivantes. À ce point, par les premières inspections, il est déjà

possible d'écarter quelques matériaux d'après les critères énoncés. En effet, les trois matériaux de CED-Lo ne peuvent être retenus :

- PEHD et PP : Contamination de papier directement collé sur les copeaux de polymère, ce qui empêche son extrusion. En effet cela risquerait d'endommager la machine. Des essais de dissolution du papier dans des solutions ont été expérimentés, en vain, ajoutés au fait que le cycle de séchage du matériau serait à inclure dans la boucle de formulation.
- PET : Le matériau est difficile à extruder. Sa variation de température est trop précise pour les équipements disponibles en laboratoire. Typiquement, sa variation de viscosité s'étend sur une plage de quelques degrés, il faut seulement 5°C pour passer de l'état solide, sans écoulement à état liquide, avec une très basse viscosité. L'inertie thermique de la machine ne permet pas de trouver le point d'écoulement idéal. De plus, même en trouvant la température idéale, le temps de mise en forme serait contraignant, ce qui empêcherait, dans le contexte de la fabrication additive, d'obtenir facilement un temps de dépôt de couche optimal, essentiel à une impression réussie pour obtenir une pièce conforme.

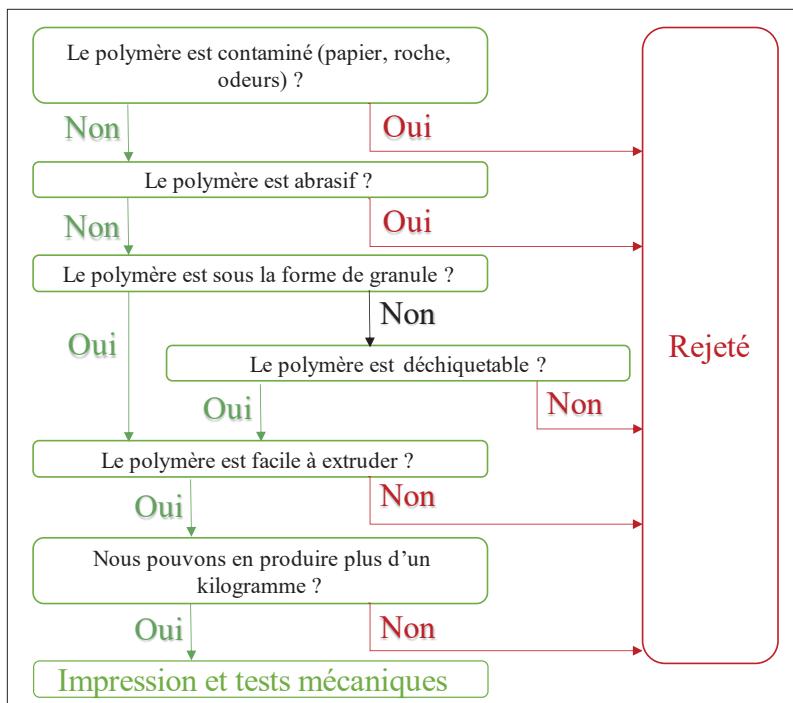


Figure 2.1 Arbre de décision du choix des matériaux retenus

Il reste donc quatre matériaux sur lesquels effectuer les différents tests mécaniques et chimiques afin de les comparer. La Figure 2.2 présente les matériaux retenus sous leur forme brute, tels que reçus par le fournisseur. Ces matériaux se diffèrentient de la manière suivante, reconnaissables par leurs abréviations : polyéthylène basse densité (PEBD), polyéthylène basse densité linéaire (PEBD-L) pour une ramification des chaînes moléculaires linéaire, polyéthylène basse densité métallocène (PEBD-m) caractérisé par sa méthode de production à l'aide d'un catalyseur métallique et le polyéthylène moyenne densité (PEMD) caractérisé par une densité moléculaire plus importante.

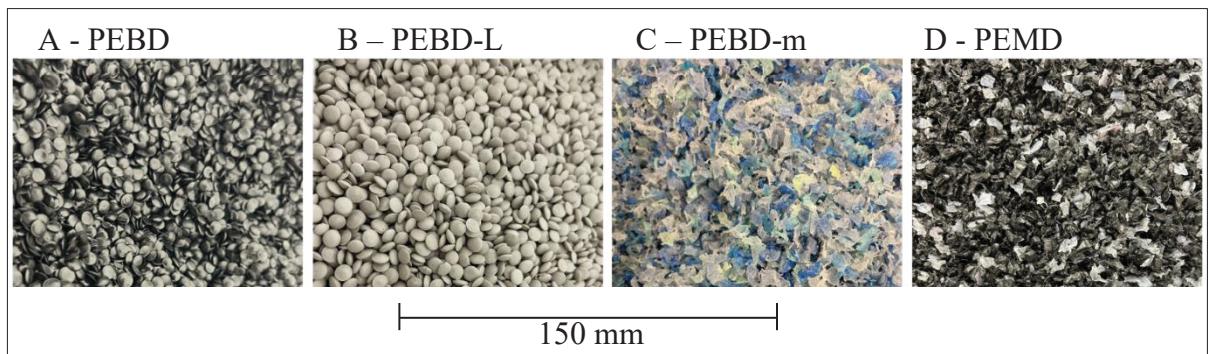


Figure 2.2 Polymères acceptés par le processus du contrôle de la qualité

2.3 Combinaisons de matériaux et processus de formulation des mélanges

Avec les quatre matériaux répondant aux premiers critères, deux déclinaisons de chaque matériau sont préparées : les bruts et des mélanges avec le PP-FV30% en proportions égales, créant des polymères renforcés. Le choix d'utiliser un polymère renforcé pour venir charger le polymère brut est contraint par le matériel de formulation. En effet, l'abrasivité des fibres directement ajoutées dans l'extrudeuse ou la déchiqueteuse risque d'endommager les différents composants. C'est pourquoi la fibre de verre déjà incorporée dans une matrice polymère a été choisie. Le Tableau 2.2 établit cette liste de matériaux.

Avec les connaissances basiques des propriétés de ces polymères, il est possible de prévoir quelques résultats afin de les comparer au terme des essais menés. Le PE basse densité se différentie du PE basse densité linéaire par la ramification des chaînes moléculaire. Cet

arrangement linéaire vient diminuer la propagation thermique en limitant le transfert d'énergie entre les chaînes, augmenter la résistance à l'impact grâce aux chaînes agissant comme un filet, mais vient faciliter le glissement des chaînes entre elles, et donc diminuer la résistance en traction et en flexion (Marechal, 2011). Le PE basse densité métallocène se caractérise par la nature du catalyseur organométallique utilisée, repérable par analyse chimique, qui lui confère des propriétés différentes. L'arrangement moléculaire est plus régulier que ceux catalysés à partir d'autres catalyseurs, comme Ziegler-Natta ou Phillips, ce qui lui donne des propriétés similaires à un PE basse densité linéaire au niveau mécanique et thermique. Enfin, pour le PE moyenne densité, c'est la variation de densité moléculaire qui va venir impacter les résultats, se trouvant être l'intermédiaire entre le PE basse et haute densité (Penu, 2011). L'augmentation de la longueur des chaînes vient donc augmenter la résistance mécanique.

Tableau 2.2 Liste et identification des matériaux retenus

Matériaux bruts	Mélange de polymères
A – PEBD	A' – PEBD (1 kg) + PP-FV30% (1 kg)
B – PEBD-L	B' – PEBD-L (1 kg) + PP-FV30% (1 kg)
C – PEBD-m	C' – PEBD-m (1 kg) + PP-FV30% (1 kg)
D – PEMD	D' – PEMD (1 kg) + PP-FV30% (1 kg)
E – PP-FV30%	–

Quant à la formulation, il est nécessaire d'avoir, en premier lieu, un ou plusieurs matériaux sous forme de pastilles. Pour transformer les flocons en pastilles, il suffit d'utiliser un broyeur. Ensuite, l'étape primordiale pour obtenir des matériaux homogènes est celle de l'extrusion, à effectuer deux fois pour s'assurer de la bonne répartition des composants. À l'aide d'un système de double jeu de vis sans fin qui achemine les pastilles à la tête d'extrusion, suivi d'un déchiqueteur, le matériau est mélangé. Grâce à la Figure 2.3, nous pouvons identifier, de droite à gauche :

1. Le cône de réception des matériaux à extruder,

2. Le cylindre équipé de deux vis sans fin avec le système de chauffage permet de faire fondre le polymère,
3. La tête d'extrusion,
4. Un bac d'eau pour refroidir rapidement le filament grâce à un système de rouleaux guidant le filament,
5. Un système de séchage à l'aide d'air comprimé,
6. La déchiqueteuse, avant d'être récupéré sous forme de granule.

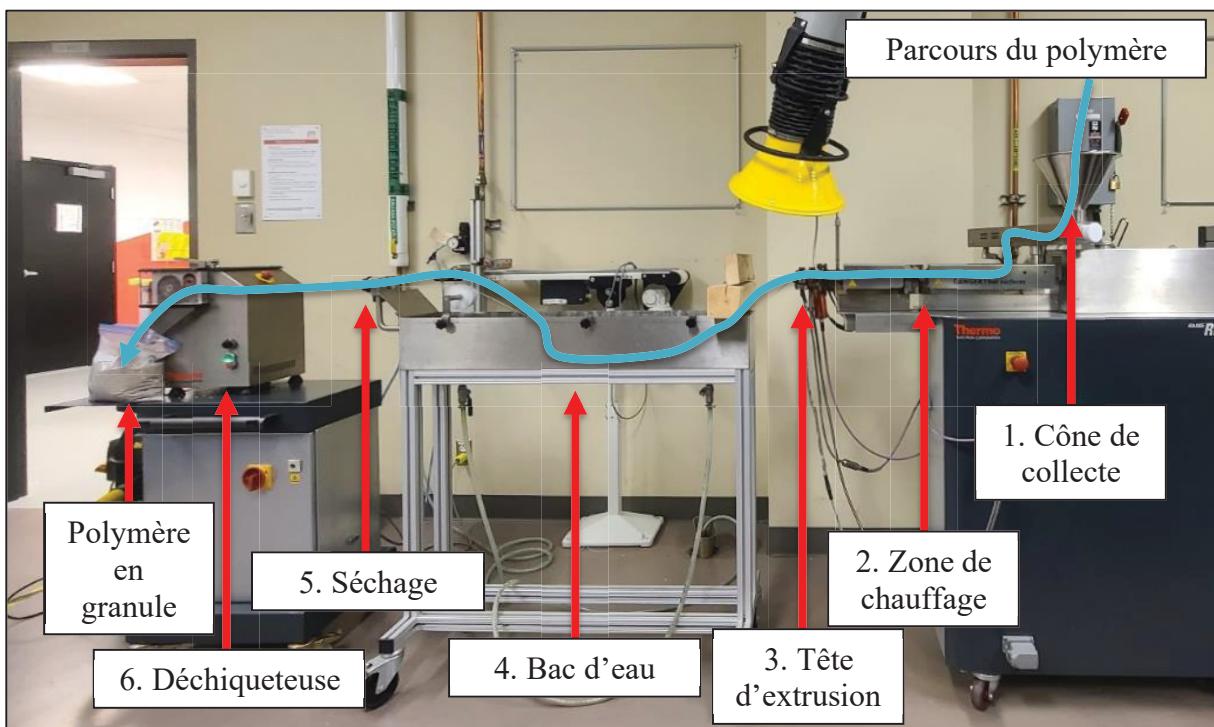


Figure 2.3 Extrudeuse et déchiqueteuse permettant les mélanges de polymères (référence HAAKE Rheomex OS PTW16 Thermo Fischer Scientific)

Cette méthode de préparation permet d'obtenir, pour un double cycle d'extrusion dans le but d'homogénéiser le matériau, une quantité de 1,5 kg en 6-8h. La température d'extrusion était fixée arbitrairement à 210°C au préalable.

2.4 Méthodologie de caractérisation des matériaux

Comme nous l'avons déjà évoqué, la caractérisation de ces matériaux se fera grâce à plusieurs tests : ceux qui révèleront les caractéristiques chimiques, thermiques et mécaniques.

L'ensemble des tests ont pu se dérouler au sein de l'ÉTS, dans les différents laboratoires et chaque test s'est déroulé dans les mêmes conditions que pour les autres matériaux.

Le Tableau 2.3 présente l'ensemble des tests menés pour chaque type de polymère brut, renforcés de fibres de verre et renforcés puis vieillis. La logique de ces tests permet d'une part de connaître la composition de ces matériaux recyclés et de caractériser l'ensemble des propriétés. Ces nombreux tests entrent dans une phase préliminaire du projet, à terme, il ne sera pas nécessaire de reconduire ce schéma expérimental. Pour faciliter la compréhension, voici la liste des essais ainsi que leurs acronymes : test de densité, spectroscopie infrarouge à transformateur de Fourier (IRTF), test de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), test d'analyse thermogravimétrique (ATG), test de spectroscopie d'énergie dispersive à rayon X (EDX), test thermique de conductivité et d'effusivité, test rhéologique, test d'impact IZOD, test de traction, test de flexion et vieillissement accéléré en chambre sous lumière UV.

Tableau 2.3 Liste des tests par matériau

Polymères bruts	Polymères renforcés	Polymères renforcés vieillis
Densité	Densité	Traction
IRTF	DSC	IRTF
DSC	ATG	
ATG	Rhéologie	
EDX	Conductivité et effusivité	
Rhéologie	Impact IZOD	
	Traction	
	Flexion	
	<i>Vieillissement accéléré</i>	

2.4.1 Caractérisation physique

Dans le but de connaître au mieux les matériaux et pour vérifier qu'ils soient acceptés dans le programme de revalorisation voulu par le projet, plusieurs tests sur les matériaux sont à effectuer. Les différentes machines sont présentes dans les laboratoires de l'ÉTS. Voici la liste des différents essais effectués :

- **Test de densité** par la balance d'Archimède pour les polymères bruts et par pycnomètre pour les polymères renforcés.
- **Test de spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (IRTF)**, permettant de connaître les différents groupes et liaisons chimiques composant le matériau; détermine le type de polymère utilisé.
- **Test de spectroscopie d'énergie dispersive à rayon X (EDX)**, permettant de déceler, et par conséquent, de connaître les différentes impuretés présentes au sein du matériau; valider son utilisation en utilisant des normes d'utilisation pour des matériaux servant au développement d'aliments destinés à la consommation, selon les normes décrites par Santé Canada renseignées sur leur site web (<https://www.canada.ca/fr/sante-canada.html>).
- **Test de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**, permettant de connaître le profil thermique du matériau pour un cycle de mise en forme; cela permet de connaître les propriétés de mise en forme du matériau en vue de sa fabrication.
- **Test d'analyse thermogravimétrique (ATG)**, permettant de connaître le profil thermique du matériau jusqu'à sa dégradation ainsi que son pourcentage de matière résiduel; pour ce projet, ce test a donc une double utilité : s'assurer de la non-toxicité des matériaux, via le test EDX, et s'assurer de l'intégrité du matériau sur la plage de température d'utilisation en conditions réelles.
- **Test thermique**, permettant de connaître les valeurs de conductivité et d'effusivité thermique; en pratique, cela permet de déterminer l'impact du matériau dans le bilan énergétique de la serre.
- **Test de rhéologie**, permettant de connaître la viscosité des polymères étudiés; principalement utile pour la fabrication, afin d'optimiser la vitesse d'injection du plastique, lié intrinsèquement à la méthode et les choix de fabrication.

2.4.1.1 Tests de densité

À l'ÉTS, deux tests de densité sont disponibles, par la méthode de la balance d'Archimède ou à l'aide d'un pycnomètre. Le choix est d'utiliser la balance d'Archimède pour les polymères

bruts et le pycnomètre pour les mélanges, car les porosités créées par la fibre de verre limitent la flottaison de certains morceaux de polymères. L'idée de ce test est de connaître rapidement si ces matériaux se trouvent proche des plages de données disponibles dans les lectures. La méthode diffère mais n'influe pas les résultats, seule la répétabilité est affectée.

Balance d'Archimède

Cette technique permet de déterminer la densité d'un matériau par 2 mesures de masse. La Figure 2.4 présente le montage du kit de densité Sartorius VF4601, assemblé sur la balance Sartorius SECURA324-1S. Deux parties bien distinctes sont repérables. La première est le panier, directement accrochée en haut sur le support du plateau supérieur qui remplace le plateau de la balance dans sa configuration initiale. Il existe 2 types de panier, l'un concave et l'autre convexe, servant à recevoir le matériau dans le liquide, selon sa flottaison. Un contenant d'eau distillée est placé à la base du plateau, dans laquelle sont versées 3 gouttes d'une solution permettant de limiter la formation de bulles d'air, faussant les analyses. Un thermomètre est plongé dans le liquide pour déterminer sa densité, intrinsèque à la température. Une fois l'installation complétée, le matériau est placé dans le réceptacle supérieur du panier pour peser l'échantillon. Cette première mesure est la valeur $W(a)$. Dans un second temps, avec exactement le même matériau, qui est disposé sous ou sur le panier dans la partie immergée, selon sa flottaison, pour effectuer une deuxième poussée.

Ayant des matériaux flottants, nous obtenons une masse négative, grâce à la poussée d'Archimède, notée $W(fl)$. Désormais, grâce à la formule (2.1), il suffit de déterminer la densité du polymère étudié en considérant que $\rho(a) = 0.0012 \text{ g/cm}^3$ ($T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 101.325 \text{ kPa}$) et $r(fl)$ la densité du fluide à la température mesurée.

$$\rho = \frac{W(a) \times (r(fl) - \rho(a))}{W(a) - W(fl)} + \rho(a) \quad (2.1)$$

Tiré du manuel d'utilisation du kit de densité Sartorius VF4601 (sd.)

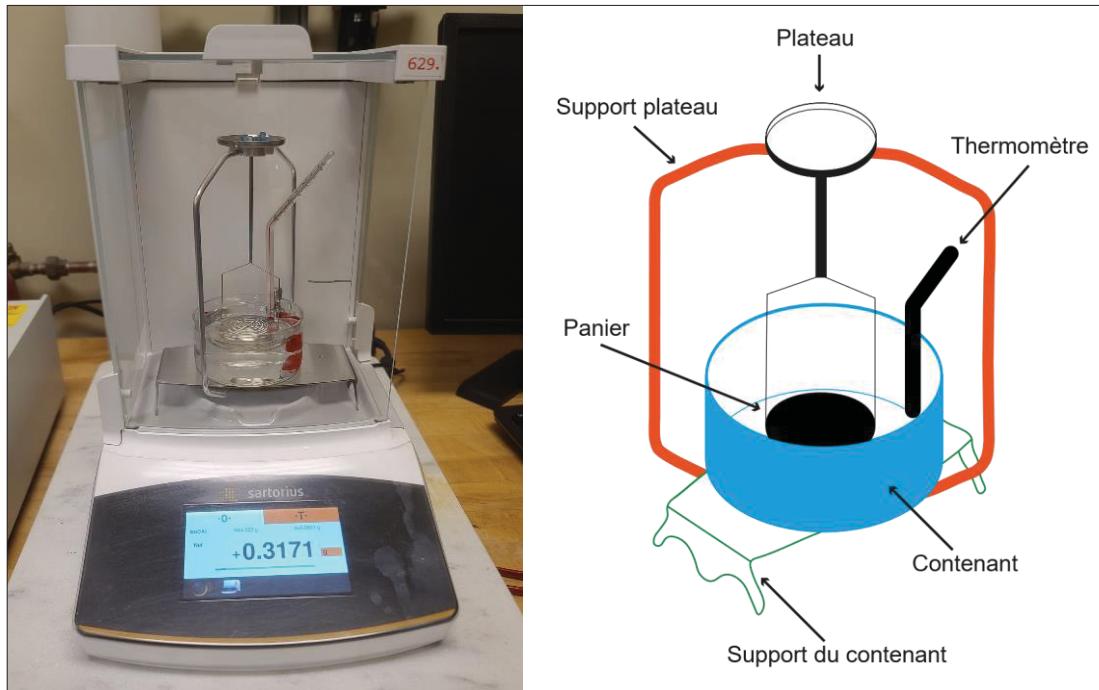


Figure 2.4 Montage de la balance d'Archimède,
kit de densité Sartorius VF4601 assemblé sur la balance Sartorius SECURA324-1S

Pycnomètre

La mesure de la densité à l'aide d'un pycnomètre à gaz s'effectue par mesure de pression. Le matériel utilisé pour les tests est l'AccuPyc II 1340 de micromeritics. L'échantillon, sous forme solide, est placé dans une chambre cylindrique, dont le volume est connu : 100 cm^3 . Avant de commencer le test, le protocole envoyé à la machine effectue 10 mises à vide des circuits d'étude. Tout au long de l'étude, la température de l'air ambiant est mesurée pour affiner au mieux le résultat. Dans l'appareil, il existe une deuxième chambre, cette fois vide, reliée à la première et servant de volume pour les mesures. Une fois les purges initiales effectuées, 10 cycles de mesure sont lancés. Un cycle comprend :

- Fermeture de toutes les liaisons;
- Ouverture de la liaison entre l'extérieur et le volume 1, où se situe notre échantillon et remplissage de ce volume;
- Fermeture de la liaison entre l'extérieur et le volume 1;
- Ouverture de la liaison entre le volume 1 et le volume 2, et remplissage de ce dernier;
- Fermeture de la liaison entre le volume 1 et le volume 2;

- Mesure de la pression à l'intérieur du volume 2;
- Ouverture de la liaison entre le volume 2 et l'extérieur pour vider les gaz.

À la fin des 10 cycles, un rapport donnant les variations de températures et de pressions pour chaque itération est fourni. Ce qui permet de déterminer la densité volumique de notre échantillon.

2.4.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (spectroscopie IRTF)

La spectroscopie IRTF permet de déterminer un spectre en réponse à une soumission de fréquences allant de 400 à 4000 Hz. Le résultat de ce test fournit un graphique d'émission ou d'absorbance en réponse à ces fréquences. L'échantillon de polymère est placé en étau sur une table préalablement désinfectée une fois l'initialisation de l'environnement fait. Une correction de fond est appliquée automatiquement pour éliminer les signaux atmosphériques d'humidité (δ_s HOH à 1596 cm^{-1} , v_s OH à 3652 cm^{-1} et va_s OH à 3756 cm^{-1}) et de dioxyde de carbone (δ_s CO₂ à 666 cm^{-1} , v_s CO₂ à 1340 cm^{-1} et va_s CO₂ à 2350 cm^{-1}). Une fois l'analyse effectuée, grâce à des abaques, il est possible d'identifier les différents groupes et liaisons chimiques au sein du matériau. Ils se présentent sous forme de pics ou de bande sur le graphique. Le matériel utilisé est le FTIR Spectrum two PerkinElmer. Ces essais permettront aussi de vérifier si des additifs, tels que des antioxydants, stabilisateur UV, ou encore des produits ignifugés, sont présents dans les polymères (Kutz, 2018).

2.4.1.3 Test de Spectroscopie d'énergie dispersive à rayons X (EDX)

L'EDX permet quant à lui de connaître la composition chimique des polymères recyclés pour évaluer leur teneur en contamination minérale et en métaux lourds toxiques. La Spectroscopie d'énergie dispersive à rayons X utilise le principe des rayons X caractéristiques à un échantillon exposé à un faisceau d'électrons ainsi pour identifier et quantifier le pourcentage massique des éléments chimiques le composant. Le test nécessite des pastilles magnétiques de carbone conducteur sur lesquelles sont placés les résidus obtenus. Au préalable, il est nécessaire de chauffer notre échantillon bien au-delà de sa température de fusion et de dégradation pour mettre en valeur les résidus métalliques, minéraux ou toute autre contamination résiduelle. Pour chaque échantillon, 3 zones distinctes sont étudiées, afin

d'avoir plusieurs mesures et faire ressortir une variation dans les pourcentages de masse de chaque élément chimique détecté. Le matériel utilisé est l'EDX SEM TM3000 Hitachi.

2.4.1.4 Test de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'objectif du test par DSC est de connaître les différentes transitions de phases du polymère : solide, vitreuse (thermoplastiques amorphes uniquement) et liquide. Il mesure la quantité d'énergie nécessaire servant à augmenter la température du matériau comparé à un échantillon d'air de référence, dont les propriétés sont connues. Cela sert aussi à évaluer le point de fusion des polymères recyclés pour les comparer aux points de fusion des matériaux vierges. Pour effectuer un test, l'échantillon est composé de 5 mg à 10 mg de polymère placé dans une pastille hermétique en aluminium. La vitesse de chauffe et de refroidissement utilisée est de 10°C/min pour un cycle double de 40°C à 210°C. La première sert à effacer l'historique thermique du matériau. Une fois le cycle terminé, une isotherme à la température atteinte est donnée en consigne (40°C ou 210°C). Le matériel utilisé est le DSC 2500 de TA Instruments.

2.4.1.5 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'ATG permet de connaître le profil thermique du polymère recyclé pour le comparer à des matériaux vierges. Il mesure la variation de masse d'un matériau suivant une consigne de température donnée. Le polymère va alors se dégrader puis s'évaporer pour mesurer le pourcentage de perte de masse et concentrer la matière inorganique, ainsi que les métaux lourds, pour permettre leur analyse subséquente au test de spectroscopie d'énergie dispersive à rayons X (EDX). Pour effectuer le test, il faut entre 5 mg et 15 mg de polymère dans une coupole d'aluminium. Le temps d'opération est similaire à celui du DSC, soit 1h par échantillon et la même vitesse de chauffe de 10°C/min est utilisée, jusqu'à 600°C, limités par les capacités thermiques de la coupole en aluminium. Le gaz utilisé pour le test est l'Azote. Le matériel utilisé est le TGA Pyris Diamond.

2.4.1.6 Conductivité et effusivité thermique

Les données sont obtenues sur un instrument de conductivité thermique par la méthode MTPS, conformément à la norme ASTM D7984 (D13 Committee, 2021), sur le modèle Trident (C-THERM). Typiquement, une fois le calibrage effectué sur un échantillon de pyrex, dont les propriétés sont connues, les échantillons polymériques sont déposés sur la surface supérieure du MTPS. Ces échantillons sont des disques de diamètre $d = 50$ mm et $e = 3$ mm. Pour chaque mesure, une couche d'eau distillée est placée entre le polymère et l'appareil de mesure, puis est renseignée dans les paramètres de chaque essai. Pour chaque essai, trois itérations sont effectuées par échantillon et deux essais par type de polymère, donnant au total 6 valeurs de conductivité et d'effusivité thermique par matériau.

2.4.1.7 Test de rhéologie

Le rhéomètre capillaire permet de déterminer la viscosité apparente des polymères à une température choisie. Les données ont été récupérées sur l'instrument SR20 de Instron. Typiquement, à l'aide d'un piston, le matériau est poussé dans une chambre maintenue à température (210°C), au fond de laquelle se trouve un capillaire. Les dimensions de ce dernier sont : longueur $L = 40$ mm et diamètre $d = 1$ mm. Le taux de cisaillement est contrôlé pour déterminer la viscosité apparente du matériau. Il varie sur la plage suivante : 10, 30, 50, 70, 100, 200, 300, 500, 700 et 1000 s^{-1} . Pour chaque itération, une valeur de viscosité apparente est récupérée, ce qui permet de tracer une courbe et de comparer les matériaux. Dans les faits, plus la courbe obtenue se situe dans de grandes valeurs des ordonnées, plus son écoulement sera difficile, à l'inverse, plus il sera bas, moins il sera visqueux.

2.4.2 Caractérisation mécanique

Dans le but de déterminer un maximum de propriétés des polymères étudiés, trois essais mécaniques sont effectués :

- Test de Traction, conformément à la norme ASTM D638 (D20 Committee, 2022);
- Test de Flexion, conformément à la norme ASTM D790 (D20 Committee, 2017);

- Test d'Impact, conformément à la norme IZOD ASTM D256 (D20 Committee, 2023).

Les échantillons sont préparés par l'entreprise Coalia, d'après les mélanges effectués au préalable dans les laboratoires de l'ETS. D'après les normes, 5 essais par matériau sont nécessaires. Afin de vérifier leur pérennité, des vieillissements accélérés seront aussi effectués, afin de comparer les valeurs initiales et après plusieurs années, face à l'exposition des rayons UV du soleil et à un taux d'humidité élevé.

2.4.2.1 Test de traction

D'après les informations récoltées au sein de la norme ASTM D638 (D20 Committee, 2022), les paramètres des essais de tractions ont pu être déterminés. La Figure 2.5 présente le matériel utilisé. Il est composé de la machine de traction RF200 et de l'extensomètre DX200, tous deux produits de MTS System Corporation. L'utilisation d'un extensomètre est conseillée au sein de la norme, car la mesure interne à la machine peut être affectée par les différents jeux mécaniques au sein des liaisons entre la table haute, reliée aux vis sans fin permettant l'élévation de la table et le mord, directement lié à l'éprouvette. L'extensomètre vient se fixer sur la section fine de notre éprouvette à l'aide de patins en silicone, espacés de 50 mm, comme représenté à la Figure 2.5 B. Il mesure alors l'elongation des deux points situés au niveau des patins, tout au long du test. Avant chaque essai, il est important de mesurer les dimensions de la section étroite, où est effectuée la mesure. Cela permet d'effectuer les calculs de contrainte à l'aide des mesures de force (N) données par la machine au cours du test. La vitesse d'allongement de l'échantillon est renseignée à $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Quant aux éprouvettes de tractions, elles sont moulées par injection et, conformément à la norme utilisée, nous utilisons le type II avec, d'après la norme : $W_0 = 19 \text{ mm}$, $W_c = 12.8 \text{ mm}$, $G = 50 \text{ mm}$, $D = 120 \text{ mm}$, $L = 119.2 \text{ mm}$ et $T = 3 \text{ mm}$. Pour l'analyse des données, les résultats recherchés sont : la contrainte maximale (σ_{\max} en MPa), la contrainte à la rupture (σ_r en MPa), l'allongement relatif (A% en %), le module d'élasticité en traction ou module d'Young (E en MPa), la résistance élastique (R_e en MPa) et la résistance élastique caractéristique à 0.2% ($R_{e_{0.2}}$ en MPa).

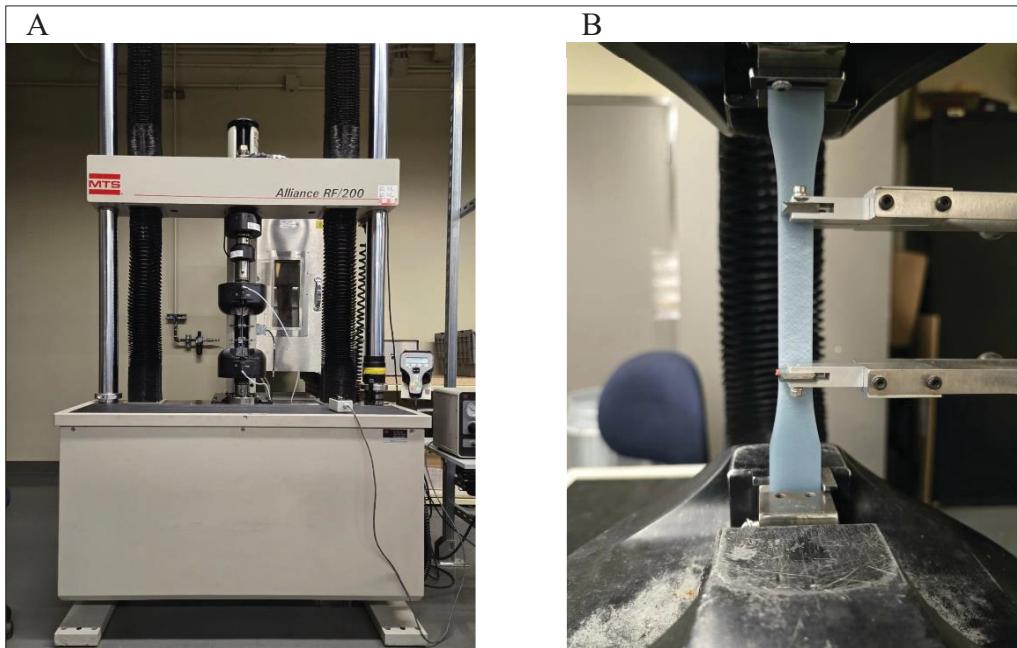


Figure 2.5 Systèmes de mesure pour les essais de traction
 (A) Machine de traction/compression RF200 de MTS System Corporation
 (B) Extensomètre DX200 de MTS System Corporation

2.4.2.2 Test de flexion

D'après les informations récoltées au sein de la norme ASTM D790 (D20 Committee, 2017), les paramètres de l'essai de flexion ont pu être déterminés. Le matériel utilisé est le même que lors de l'essai de traction, à l'exception des mors, qui ont été remplacés par un système de flexion 3 points, voir Figure 2.6. Le type d'éprouvette utilisé est celui indiqué pour les matériaux moulés, de dimensions $l = 12.7 \text{ mm}$, $e = 3.2 \text{ mm}$ et $L = 127 \text{ mm}$. Il est important de noter que le rayon des rouleaux est de 5 mm. La longueur entre les deux rouleaux inférieurs (W) est ici de 50 mm.

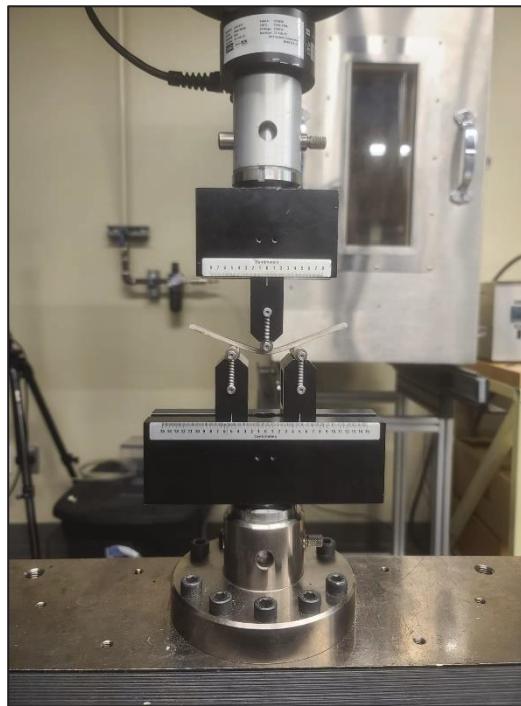


Figure 2.6 Montage module de flexion
3 points

Pour le système de mesure de la déflexion, c'est le positionnement de la traverse qui est utilisé (type I). La procédure A est choisie pour l'essai, ce qui permet de déterminer la vitesse de sollicitation de l'éprouvette (R en mm/min) lors de l'essai, donnant $Z = 0.01$ mm/mm/min et grâce à la formule (2.2) :

$$R = \frac{Z \times W^2}{6 \times e} \quad (2.2)$$

Tiré de la norme ASTM D790-17 (2017, p. 5)

L'application numérique donne une valeur de $R = 1.31$ mm/min.

La flexion est le type de contrainte prédominant à cause de la prise au vent de la serre et du poids de la neige en hiver. Des recherches sur les standards nécessaires ont été menées pour déterminer, en fonction de la localisation géographique de l'implantation des serres, les contraintes maximales admissibles dues au vent. Pour les États-Unis, pays, géographiquement, le plus proche et dont les conditions s'approchent le plus du Canada pour l'étude, présente un

moment maximum de 3.22 kN.m (Kim, Lee, Yeo, & Lee, 2019). De même pour les conditions hivernales, pour le poids de la neige, comme indiqué dans la revue de littérature, la norme préconise une résistance minimale de 0.7 kPa, soit $7 \cdot 10^{-4}$ MPa (Commission canadienne des codes du bâtiment et de prévention des incendies, 1996). A l'aide de ces données, il sera possible de dimensionner, tout en supposant le cas de poutres pleines, continues et isotropes, les hauteurs maximales admissibles par les résultats obtenus.

2.4.2.3 Test d'impact

D'après les informations récoltées au sein de la norme IZOD ASTM D256 (D20 Committee, 2023), les paramètres des essais d'impact IZOD ont pu être déterminés. La Figure 2.7 présente le matériel utilisé pour ce test, tous deux produits de International Equipment. Dans un premier temps, il faut effectuer l'encoche, typique d'une éprouvette de test d'impact. Elle se fait à l'aide du Motorized Notch Cutter, présenté Figure 2.7 B. En respectant les dimensions prescrites par la norme, l'encoche, de forme « V », est effectuée sur chaque éprouvette à l'aide d'une vis micrométrique. Une fois l'échantillon prêt, à l'aide des guides sur le support de spécimens présent à la base du pendule, partie grise sur la Figure 2.7 A, le polymère est mis en place et le pendule remonté pour effectuer le test d'impact. À la suite de l'impact, la machine fournit les données liées à la rupture de l'éprouvette : l'énergie, l'angle final du pendule ... Quant aux dimensions de l'éprouvette, elles sont de la géométrie préconisée par la norme utilisée. Afin de caractériser un dimensionnement en vue de la mise en condition réelle, la modélisation de choc accidentel ou des chutes de grêle permet de déterminer rapidement si les résultats sont acceptables. Grâce à un article permettant de comprendre le mécanisme de formation de la grêle et, avant tout, de connaître les ordres de grandeur des tailles, masses et vitesses des grêlons impactant directement l'environnement, il vient les données suivantes (Lozowski, 2013) :

- Diamètre : $5 \text{ mm} < d < 100 \text{ mm}$
- Masse : $10 \text{ g} < m < 1000 \text{ g}$
- Vitesse : $10 \text{ m/s} < v < 50 \text{ m/s}$

Si l'on prend une tempête de grêle ayant le moins d'impact, c'est-à-dire, des grêlons de 5 mm, 10g et avec une vitesse de 10 m /s à l'impact, il vient une énergie cinétique de 0.5 joule. Cette valeur, représentant l'impact minimal, permet de donner un critère estimant la résistance des polymères face à des impacts bénins.

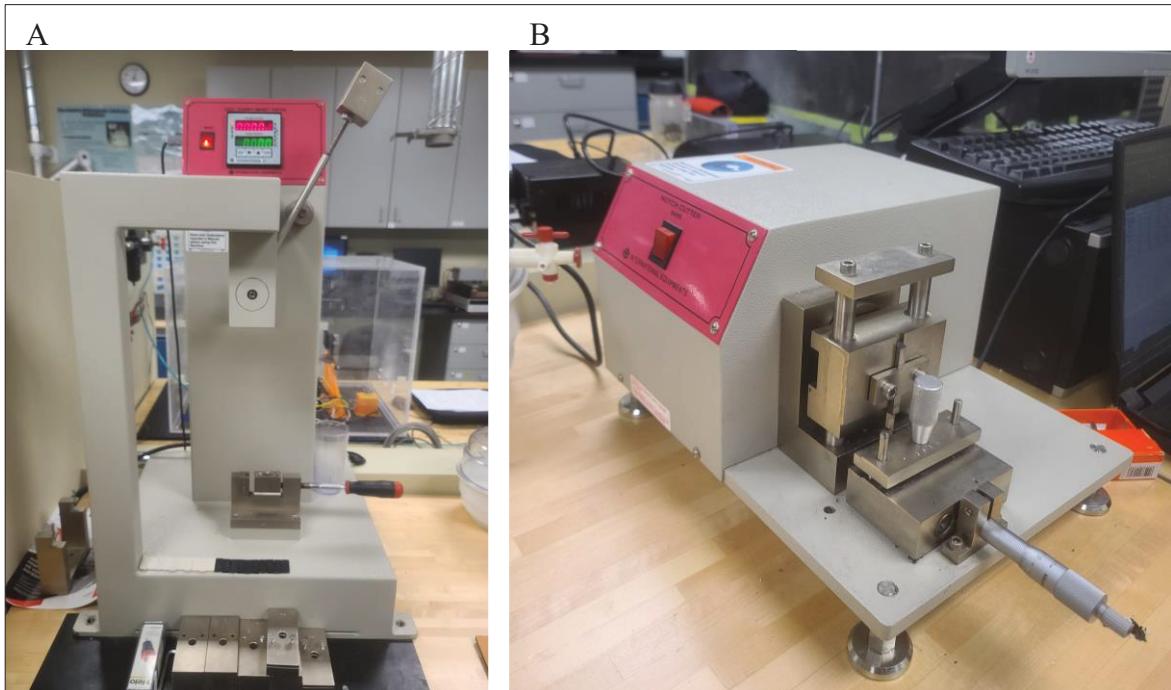


Figure 2.7 Machines d'essai d'impact IZOD (A) Impact Tester International Equipment
(B) Motorized Notch Cutter International Equipment

2.5 Vieillissement accéléré des matériaux

En plus de la diminution des propriétés du matériau due aux cycles de recyclage, les polymères présentent aussi des dégradations face à une exposition aux UV et à un environnement extérieur, humide. Dans une étude publiée en 2015 visant à étudier la durée de vie du PE utilisé dans le génie civil, le mécanisme de dégradation du polymère est décrit. Sa stabilité dépend directement de sa morphologie, perméabilité et réactivité avec l'oxygène. La réaction qui se produit et mène à une dégradation du matériau s'appelle la thermo-oxydation. Cela se produit à différentes échelles : moléculaire, macromoléculaire, microstructurale et à l'échelle macroscopique en venant impacter notamment les chaînes, la structure ou encore la cristallinité

(Da Cruz, 2015). Quant aux conditions dans lesquelles évolueront ces polymères, il est possible de connaître les différentes données liées au temps d'exposition, l'irradiance, le taux d'humidité ... La carte issue des données fédérales du Canada, illustrée à la Figure 2.8, présente l'ensoleillement moyen quotidien pour la province du Québec. De plus, dans une étude parue en 2011, portant sur la climatologie de l'ensoleillement au Québec, il est aussi possible de connaître plus en détail, avant cette date, les différentes valeurs mensuelles moyennes liées à la météo locale (Matte, 2011). Cependant, même avec toutes ces données, les plus précises soient-elle, il n'est pas possible de vieillir nos matériaux sur demande pour coller parfaitement à la réalité. Comme le précise Da Cruz dans ses travaux, trouver un équivalent laboratoire-réalité peut parfois mettre plusieurs années et n'est valable que pour une machine donnée : le facteur d'accélération dépend de la température, du taux d'oxygène, des longueurs d'onde, intensité lumineuse et du taux d'humidité relative au sein de l'enceinte. Afin de pouvoir tout de même déterminer la dégradation des matériaux, un vieillissement accéléré va être effectué dans les laboratoires de l'ÉTS à l'aide du matériel disponible : QUV Accelerated Weathering Tester. D'après la norme ASTM D4329 (D20 Committee, 2021), visant à donner des consignes de cycle de vieillissement en laboratoire pour des plastiques. Le cycle en question choisi est la A, qui est utilisé dans la plupart des cas d'application dont les propriétés sont les suivantes : 8h d'exposition UV à 60°C avec 0.89W/(m²-nm) d'irradiance à 340 nm et 4h de cycle humide sous 50°C. Les éprouvettes sujettes à ce vieillissement sont celles de traction, afin de voir l'impact sur les propriétés observées. Le choix des éprouvettes de traction à la place d'autres test est déterminé par le grand nombre d'éprouvette disponible. Au total, 80 éprouvettes, 20 pour chaque matériau, sont disposées dans la machine pour récupérer 4 lots de temps d'exposition. La méthode suivie sera la suivante : au bout de 14 jours d'exposition, le premier lot sera retiré et analysé. Au bout de 28 jours d'exposition, le second sera retiré puis, en fonction des résultats des deux premiers lots, le 3^e lot sera retiré à 42 et le dernier à 56 jours.

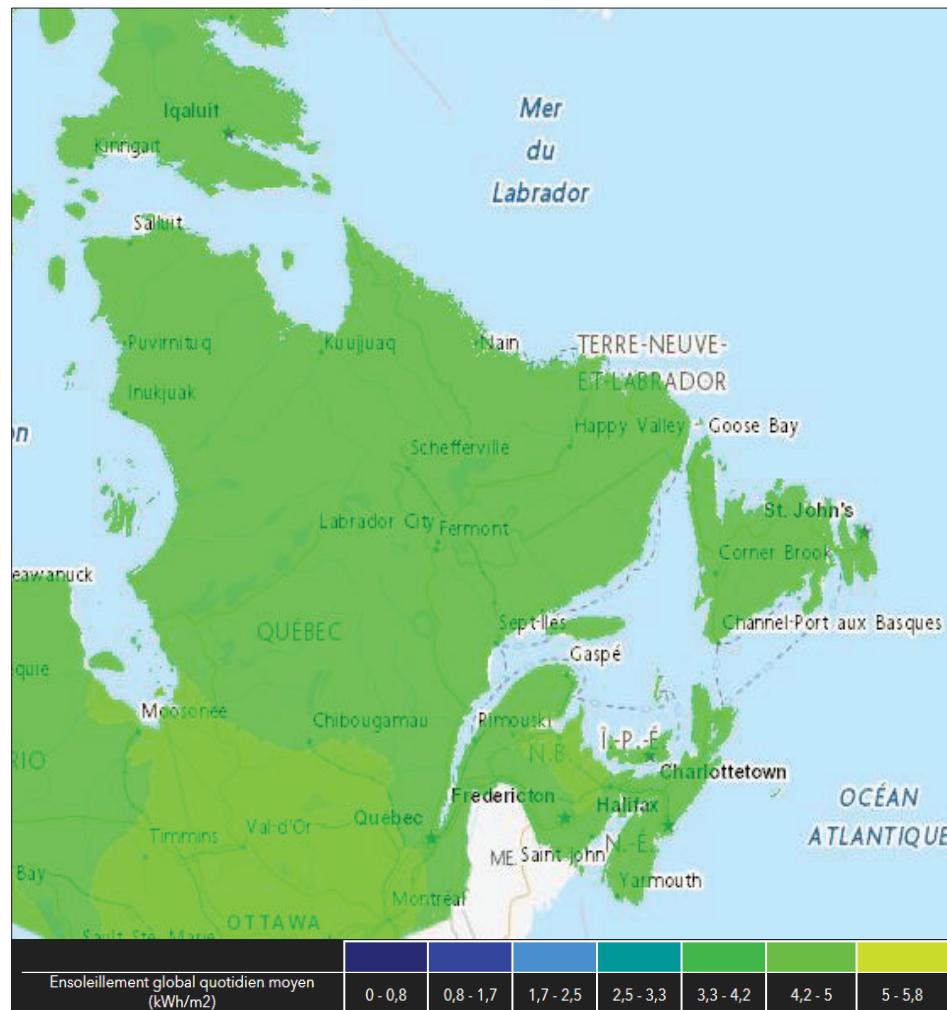


Figure 2.8 Carte d'ensoleillement global quotidien moyen (kWh/m^2)
au Québec © Sa Majesté la Reine du chef du Canada,
représentée par le ministre des Ressources naturelles (2020)

2.6 Synthèse

Dans cette partie du projet, le développement de matériaux est le cœur de l'étude. Dans un premier temps, il est important de connaître toutes les caractéristiques physiques et chimiques du matériau afin de fournir aux autres collaborateurs, de structure et d'architecture, les données le plus rapidement. Puis, le deuxième axe portera sur l'étude de la fabrication du matériau choisi en comprenant les différentes subtilités et particularités liées au mode de fabrication. Initialement, la fabrication additive de grand format est privilégiée, mais il est important de la

comparer avec d'autres méthodes pour valider la pertinence sur différents aspects : économiques, énergétiques, matériel...

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

Dans ce chapitre, les résultats de l'ensemble des tests effectués sont présentés et analysés en lumière de l'application souhaitée. De plus, en fonction de la pertinence de l'essai, soit les matériaux bruts, soit les matériaux composites, soit les deux types de matériau, ont été analysés. Afin d'avoir des valeurs références, les travaux de Wypych regroupés dans son ouvrage Handbook of polymers 3rd edition, paru en 2022, viendront appuyer les résultats à titre de comparaison. Étant donné que tous les matériaux ne sont pas définis dans la littérature, le PEBD, le PEBD-L et le PP seront pris à titre de comparaison. Le PEMD, matériau disposé et avec lequel les essais sont menés, n'est que très peu référencé dans la littérature.

3.1 Caractérisation physique

3.1.1 Analyse de la densité

Pour la densité des matériaux, deux tests différents ont été effectués. Pour les polymères bruts, c'est la méthode d'Archimède qui est privilégiée. Étant donné que les matériaux ont tous une densité plus faible que l'eau, leur flottaison est assurée et leur mesure rendue possible par cette méthode. Au cours des essais, des bulles d'air sont apparues, emprisonnées entre les polymères et la grille. En veillant à les faire partir, les résultats obtenus sont concluants. Pour les matériaux renforcés, leur densité ne permettait pas de garder la même méthode de test. En effet, certains granules coulaient, tandis que d'autres flottaient. La méthode du pycnomètre au gaz a alors été préférée. Le PEBD-L présente une variation différente de densité moyenne par rapport aux autres polymères. Cela peut s'expliquer par l'arrangement moléculaire, ou simplement, par la méthode de mesure par balance d'Archimède, qui est beaucoup moins précise que celle du pycnomètre. Au sein des lectures, il est possible de trouver, principalement pour des polymères bruts, des données de densité, renseignées dans le

Tableau 3.2, qu'il est possible de comparer avec le Tableau 3.1:

Tableau 3.1 Densité des matériaux par méthode de mesure

Méthode mesure	PEBD	PEBD-L	PEBD-m	PEMD
<i>Balance d'Archimède¹</i>	0.908 ± 0.004	0.883 ± 0.013	0.857 ± 0.025	0.927 ± 0.005
<i>Pycnomètre²</i>	0.990 ± 0.001	0.932 ± 0.001	0.977 ± 0.001	0.981 ± 0.001

Mesure des ¹ Matériaux bruts (A, B, C, D) ² Matériaux Renforcés (A', B', C', D')

Tableau 3.2 Densité des polymères bruts et renforcés des lectures (g/cm³)

PEBD	PEBD-L	PEBD-L-m	PEMD	PP	PP+FV40%
0.910 – 0.935 ¹	0.912 – 0.930 ¹	0.886 – 0.940 ¹	-	0.90 – 0.91 ¹	-
0.910 – 0.925 ²	0.918 – 0.935 ²	-	0.926 – 0.940 ²	0.85 – 0.92 ²	1.22 – 1.23 ²

Sources : ¹ (Raheem, 1999); ² (Mark, 2006)

En comparant les données des analyses effectuées, seul le PEBD-m, est légèrement en dessous des plages de densité indiquées pour le PEBD-L-m, ce qui n' invalide pas le résultat. À la vue des légères variations, cela conforte plutôt l'idée que ces matériaux recyclés présentent bien les mêmes caractéristiques.

3.1.2 Analyse de spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier des polymères bruts

Ce test rapide permet de vérifier la composition des matériaux afin de confirmer leur nature. En effet, ayant des matériaux recyclés, il est possible de retrouver différents arrangements moléculaires ou groupes. Il est intéressant de lancer ce test au début de la caractérisation pour s'assurer du type de polymère étudiés et de vérifier leurs potentiels additifs présents. Typiquement, les polymères sont sujets à des stabilisateurs (Kutz, 2018) permettant de contrer :

- La photodégradation due aux rayons UV et retard de flamme, principalement à l'aide de stabilisant à la lumière de type amine encombrée (HALs) repérables par une bande de forte intensité entre 700 et 850 cm⁻¹ (Silverstein & Webster, 1998);

- L'oxydation avec l'environnement à l'aide de phénols repérés par de larges bandes entre 2700 et 3500 cm⁻¹ ou de pics de forte intensité entre 1000 et 1200 cm⁻¹ (Silverstein & Webster, 1998).

Le spectre de spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) (Figure 3.1 (a)) montre les bandes d'elongations caractéristiques du PE (voir flèches noires) (Silverstein & Webster, 1998). Le PE possède des bandes d'elongations intenses associées des fonctions méthylène (CH₂) et méthyle (CH₃) à 719 cm⁻¹ (doublet (d), ρ CH₂ - rocking/rotation plane coordonnée à angle constant), à 1378 cm⁻¹ (singulet (s), δ_s CH₃ - symmetrical bending/rotation plane symétrique), à 1464 cm⁻¹ ((s), δ_{as} CH₃ - asymmetrical bending/rotation plane asymétrique), à 1468 cm⁻¹ ((s), δ_s CH₂), à 2848 cm⁻¹ ((s), ν_s CH₂ - symmetrical streching/ étirement symétrique), à 2898 cm⁻¹ ((s), ν_s CH₃), à 2916 cm⁻¹ ((s), ν_{as} CH₂ - asymmetrical streching/étirement asymétrique) et à 2956 cm⁻¹ ((s), ν_{as} CH₃). Aussi, la Figure 3.1 (b) montre les bandes d'elongations caractéristiques du groupe diméthylène génimal (C – H) de type isopropyle et/ou t-butyl (voir flèches vertes), du groupe méthylène cyclique ou tendu (voir flèches bleues) et d'un Alcyne monosubstitué (voir flèches rouges) pour le polymère PEbd de type linéaire (Silverstein & Webster, 1998). Le signal du groupe diméthylène génimal est caractérisé par d'un doublet à 1366 cm⁻¹ et 1389 cm⁻¹ ainsi qu'un singulet à 925 cm⁻¹, typiquement associé à la configuration de deux groupes méthyle attachés sur le même carbone comme retrouvé pour les fonctions d'isopropyle et/ou de t-butyl. Quant au signal à 1741 cm⁻¹ il est caractéristique des fonctions alcène exocycliques, tandis que le signal à 2989 cm⁻¹ est caractéristique des groupements CH₂ et CH tendus, tels que retrouvés dans un cycloalcane. Enfin, la vibration en rotation plane d'un alcyne monosubstitué présente une bande caractéristique comprise entre 610 et 700 cm⁻¹. De plus, la première harmonique de cette vibration crée un signal à 1231 cm⁻¹. Cependant, la présence d'additifs au sein des matériaux polymères ne semble pas pouvoir être affirmée à la vue des spectres de la Figure 3.1, qui ne présentent pas de pics ou bandes caractéristiques de ces composants.

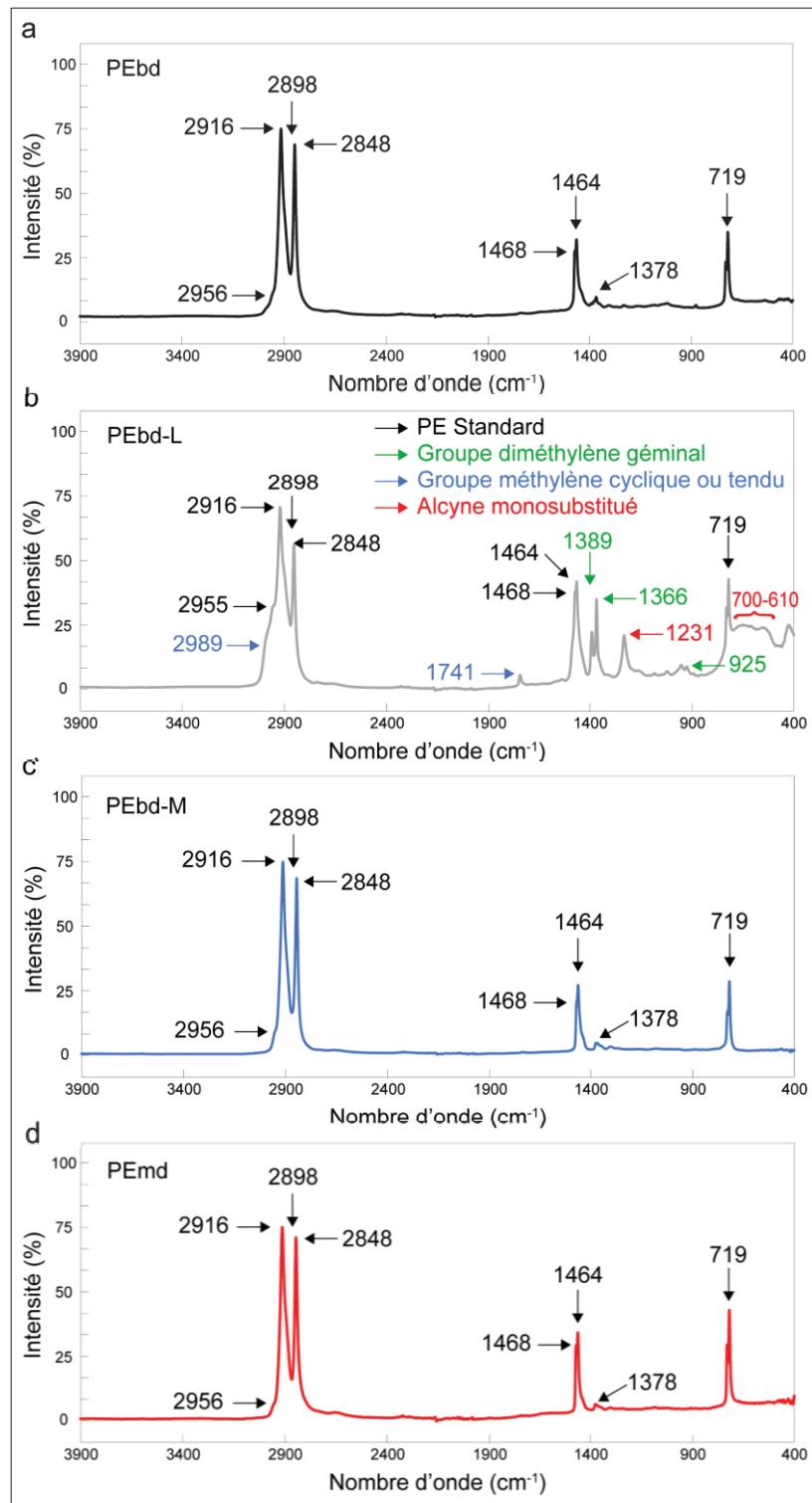


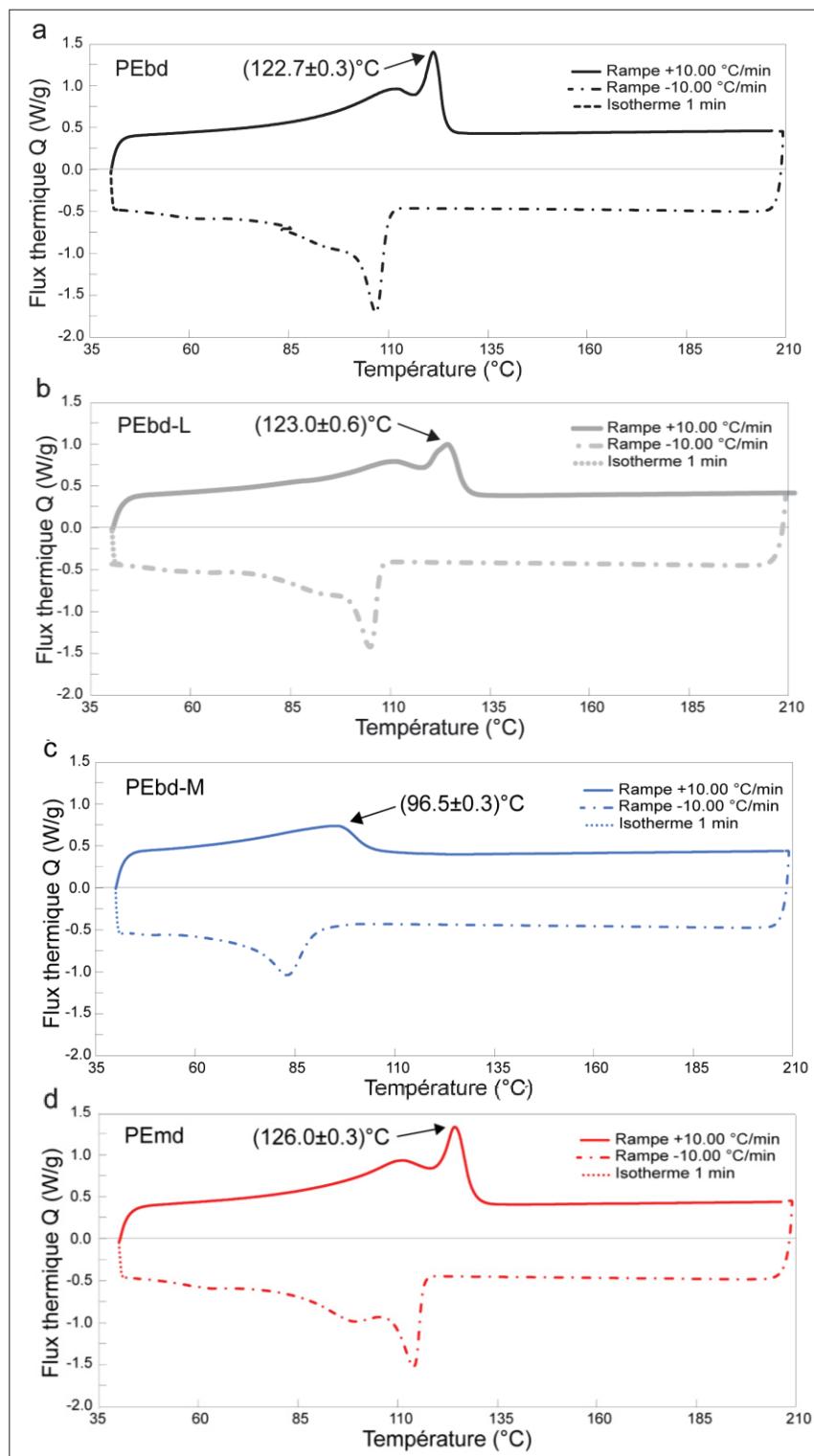
Figure 3.1 Données IRTF des matériaux bruts

3.1.3 Analyse de calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

La Figure 3.2 montre les données des tests de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) pour du PE. Elles sont obtenues graphiquement en récupérant la valeur de la température correspondant à la valeur maximale du flux thermique. Il vient alors une température de fusion de $(122.7 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ pour le PEbd (a), $(122.1 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ pour le PEbd-L (b), $(95.3 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ pour le PEbd-M (c) et $(125.1 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ pour le PEmd.

Le PE est un polymère thermoplastique qui présente une température de transition vitreuse (θ_g) d'environ -110°C (*Science et génie des matériaux*, 2020). Les figures ne présentent alors pas de paliers relatifs à cette transition, le polymère est déjà sous forme vitreuse à température ambiante, seules les températures de fusion et des indications vis-à-vis du taux de cristallisation sont disponibles. Cependant, l'ensemble des graphiques des Figure 3.2 et Figure 3.3 ne sont pas exploitables vis-à-vis du taux de cristallisation à cause des impuretés, des mélanges ou des différentes densités moléculaires des polymères. Ces impuretés peuvent se caractériser par différentes explications : d'un côté, leur ancienne utilisation a mis en contact des éléments chimiques qui font désormais partie de la structure du matériau et ont créé des liaisons avec les chaînes moléculaires, qui viennent alors modifier les propriétés thermiques initiales, ou alors, d'un autre côté des impuretés solides comme des fragments de terre, verre, sable en proportions infimes viennent « polluer » le matériau et modifier ses propriétés. Il faudrait obtenir une courbe DSC présentant un pic ponctuel, avec lequel il serait possible de calculer l'aire sous la courbe en se basant sur la ligne de base, asymptote de la courbe, avant et après le pic de fusion. La seule chose pertinente qu'il était alors possible de vérifier fut la répétabilité des températures de fusion de nos polymères, qui se trouve être concluante.

Figure 3.2 Courbes DSC des polymères bruts



La Figure 3.3 présente la courbe DSC du PP-FV30%, donnant ses différentes températures de fusion et de solidification. Ces températures sont bien supérieures à celles du PE, observées sur les résultats des autres matériaux.

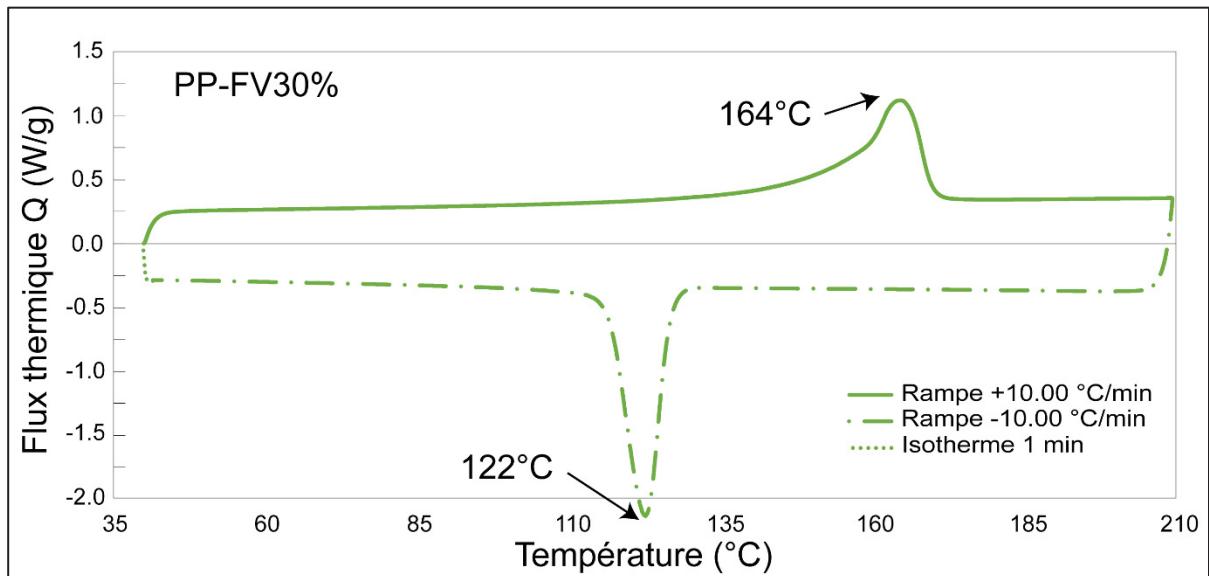


Figure 3.3 Courbe DSC du PP-FV30%

D'un autre côté, d'après les données récupérées (voir Tableau 3.3) dans les travaux de Wypych au sein de l'ouvrage Handbook of Polymers (Wypych, 2022), il est possible de comparer les résultats obtenus :

Tableau 3.3 Plage de température de fusion des polymères bruts au DSC
Tiré et adapté des travaux de Wypych (2022, p. 179, 186, 498)

Polymère	PEBD	PEBD-L	PEBD-L-m	PP
Température (°C)	105-115	120-136	90 - 123	120-176

Comme observé sur la Figure 3.4, les courbes DSC du PEBD, PEBD-L et PEMD présentent deux pics lors de la première phase de chauffage du matériau. Cela peut s'expliquer grâce à l'origine de ces matériaux, présentant des impuretés dans leur composition. Cependant, il n'est pas possible de dissocier le matériau pur, sans compter, qu'il a subi des dégradations dues à une utilisation, un ou plusieurs cycles de recyclage et de plusieurs cycles de thermoformage. Ces données sont donc à titre de comparaison, afin de se donner une idée quant à la plage de

fusion des matériaux. Cependant, pour le PP, cela correspond avec la température de 164°C, se situant dans la plage $120^{\circ}\text{C} < T < 176^{\circ}\text{C}$.

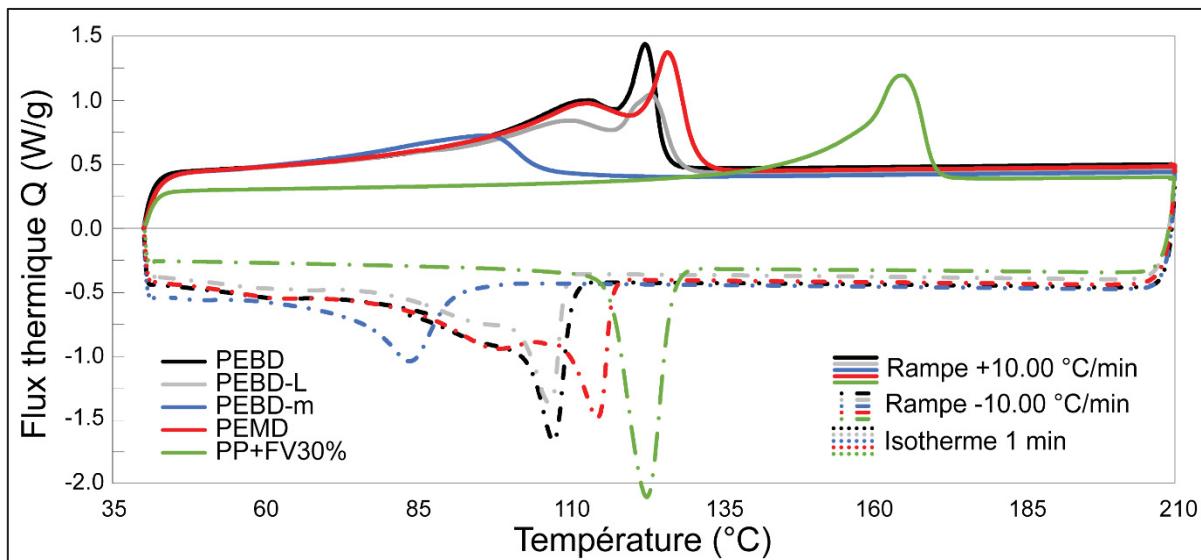


Figure 3.4 Courbes DSC des matériaux bruts

Dans un second temps, les matériaux renforcés, mélangeant chacun des quatre matériaux bruts avec le PP-FV30%, ont aussi été soumis au test DSC. Les courbes de ces essais sont présentées à la Figure 3.5 et montrent qu'en mélangeant les matériaux, une superposition des courbes caractéristiques des deux matériaux initiaux est obtenue. Grâce à ces courbes obtenues en complément des résultats de TGA, il est possible de déterminer une température de fusion à renseigner dans la machine de fabrication, située généralement entre 30-40°C au-dessus de la température de fusion, soit environ 210°C.

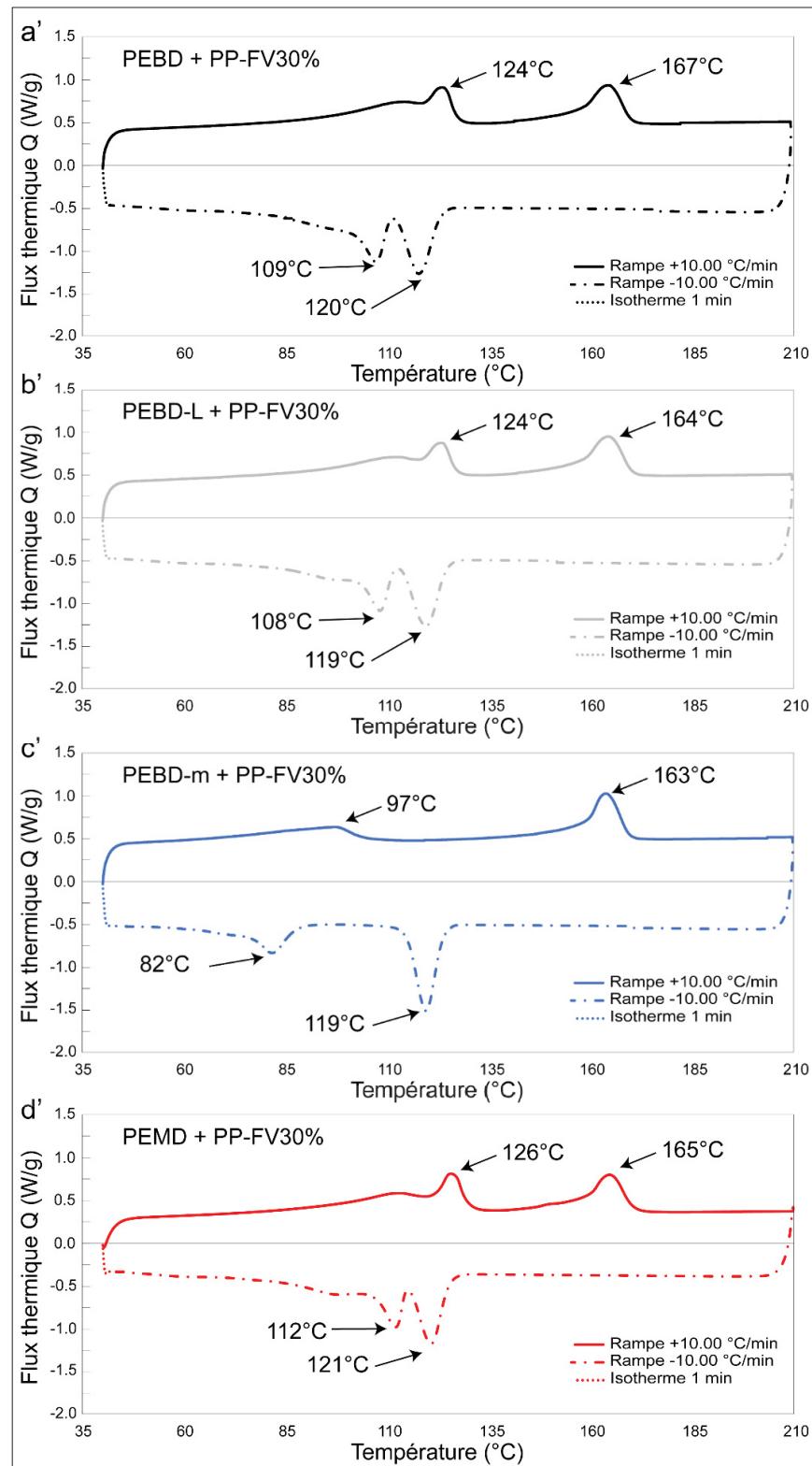


Figure 3.5 Courbes DSC des polymères renforcés

3.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le test ATG est mené avec plusieurs objectifs, déterminer les palier thermiques des matériaux, la quantité de matière inorganique et effectuer des analyses subséquentes. Durant le chauffage, le polymère se dégrade pour libérer des gaz comme des hydrocarbures volatils reconstitués (Tsuchiya & Sumi, 1968), ce qui correspond à la perte de masse observée. La Figure 3.6 présente quant à elle les résultats obtenus par les essais de l'ATG. Pour le PEbd, le graphique montre un plateau de décomposition débutant à $(409 \pm 4)^\circ\text{C}$ et se terminant à 500°C . Pour le PEbd-L, le PEbd-M et le PEMD, le plateau est compris entre $(363 \pm 21 - 495)^\circ\text{C}$, $(426 \pm 2 - 505)^\circ\text{C}$ et $(433 \pm 12 - 510)^\circ\text{C}$, respectivement. Les pourcentages des résidus sont respectivement pour le PEbd, PEbd-L, le PEbd-M et le PEMD de $(3.3 \pm 0.4)\%$, $(4.45 \pm 0.7)\%$, $(0.19 \pm 0.03)\%$ et $(1.54 \pm 0.02)\%$.

Le PP-FV30% a lui aussi été analysé pour déterminer son taux de résidu, Figure 3.7. Il est logique d'observer un résidu à partir 480°C de 30%, conséquence de la présence de la fibre de verre. A titre de comparaison, la Figure 3.8 présente la superposition des différentes courbes pour les matériaux bruts et le PP-FV30% afin d'observer les différents plateaux et cinétiques de dégradation. Enfin, les matériaux renforcés : A', B', C' ainsi que D', ont été aussi analysés et illustré Figure 3.9. Il vient simplement une addition des pourcentages résiduels pour chaque composant. Dans les lectures, il n'est pas possible de comparer les taux et types de résidus, n'ayant pas les mêmes matériaux initiaux. Cependant, à titre de comparaison, pour des matériaux bruts de PEBD, PEBD-L, PEBD-m et PP, leur intégrité est garantie jusqu'à, respectivement, la température de 360°C , 360°C , 360°C et 300°C (Mark, 2006). Il va de soi que l'ensemble des polymères étudiés possèdent des températures de dégradation bien élevées, au-delà de leur point de fusion, garantissant une stabilité du matériau utilisé pour le modelage et la fabrication. De plus, dans l'application souhaitée de ces matériaux et à la vue des résultats, il est alors pertinent de vérifier les types de résidus restants afin de déterminer leur toxicité ou leur impact potentiel sur l'intégrité du matériau. Pour vérifier, le test EDX est utilisé.

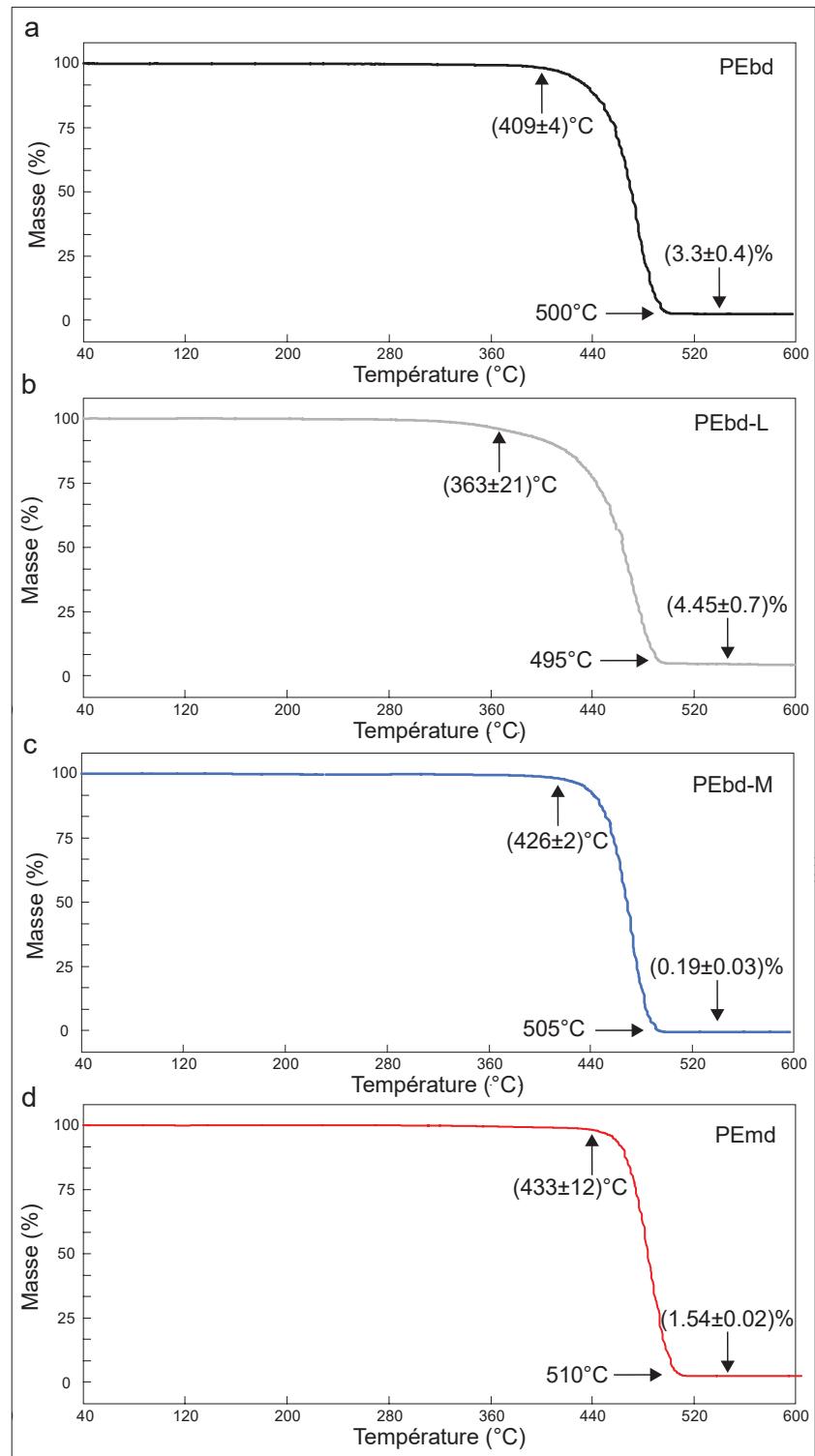


Figure 3.6 Données ATG des polymères bruts

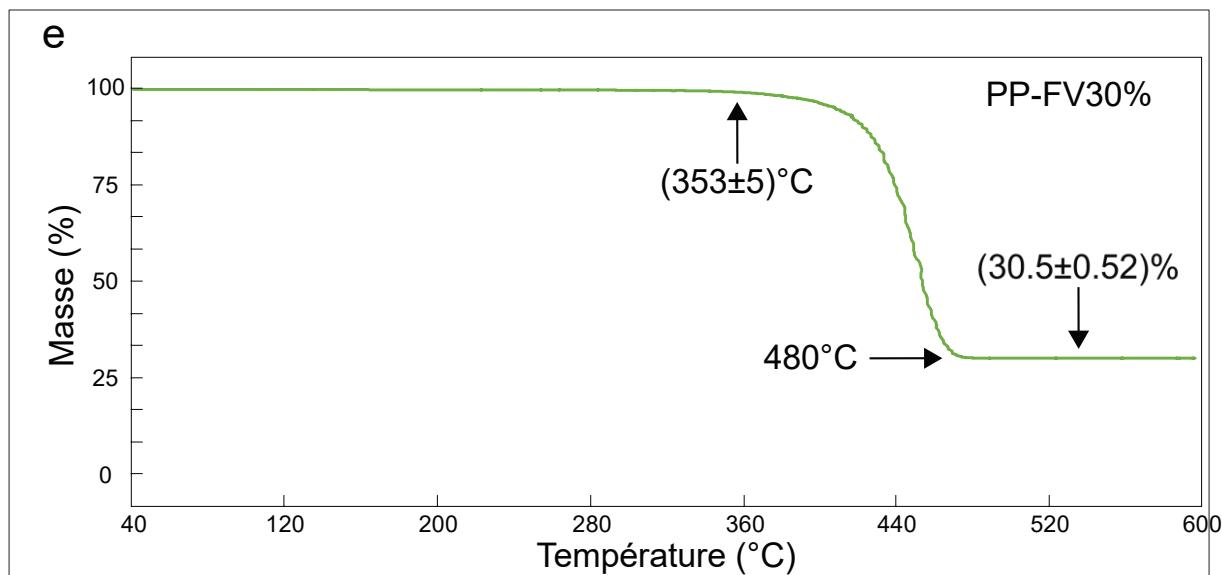


Figure 3.7 Courbe ATG du PP-FV30%

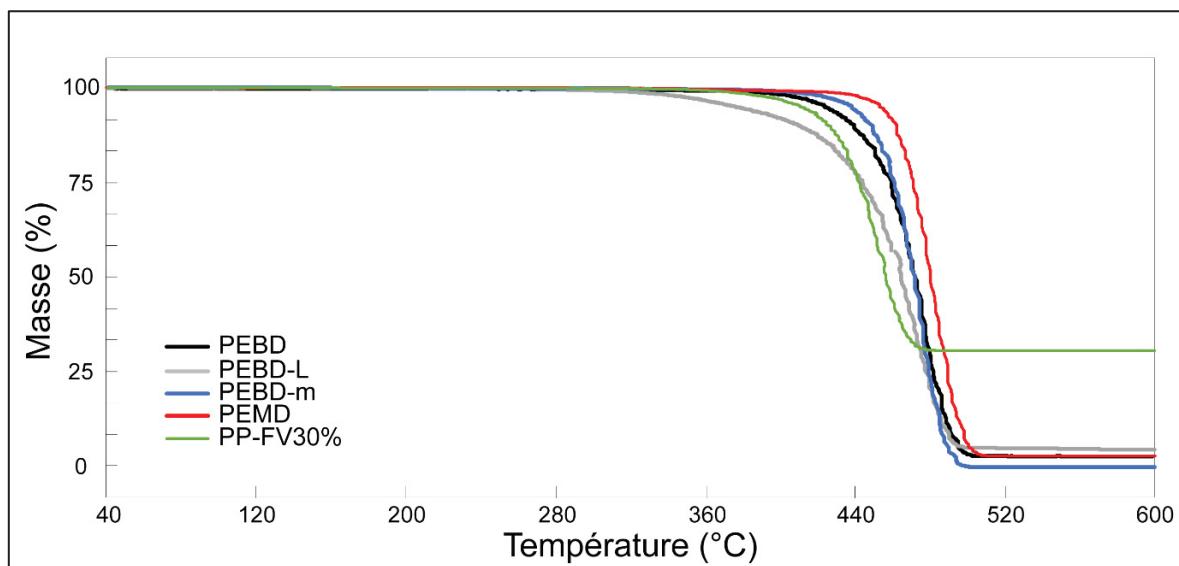


Figure 3.8 Courbes ATG des polymères bruts

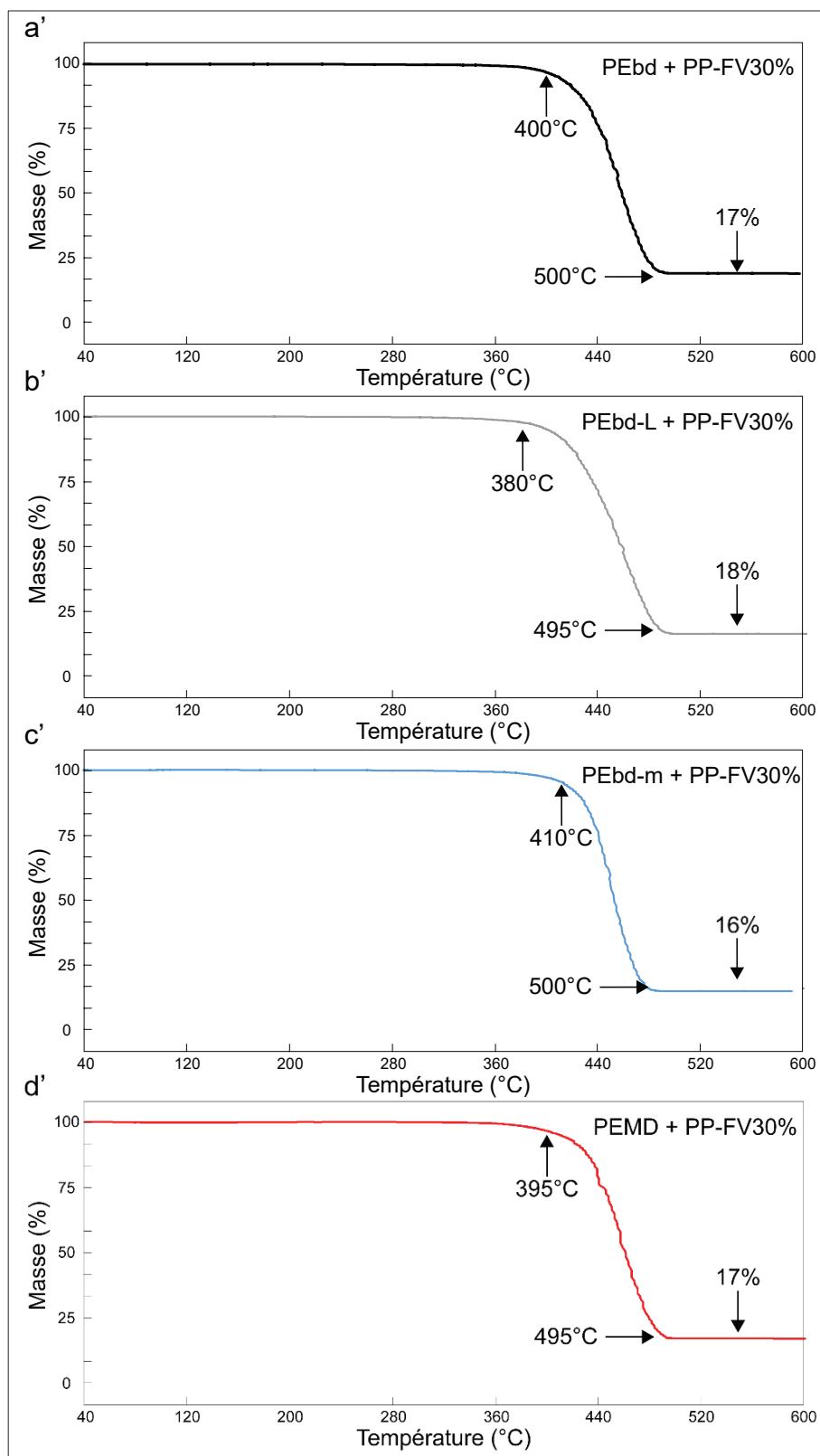


Figure 3.9 Courbes ATG des polymères renforcés

A l'aide de ces données, combinées aux résultats de l'essai DSC, une température de 210°C est choisie pour effectuer les essais de rhéologie, se trouvant au-delà des températures de fusion des polymères, tout en validant la stabilité thermique du matériau à cette température. Cependant, ce choix n'est pas forcément idéal, des essais doivent être menés pour optimiser cette température suivant l'application souhaitée. Typiquement pour la fabrication additive, où l'adhésion des couches est souhaitée, plus la température d'impression est haute, moins les couches vont adhérer. Il faut alors trouver un équilibre sur la plage de température de fusion – stabilité des matériaux, pour obtenir une viscosité et une température permettant d'optimiser le travail du polymère.

3.1.5 Analyse des fibres de verre

Avant toute analyse, la Figure 3.10 met en évidence les dimensions des fibres de verre utilisées. Ces fibres sont les résidus observés à la suite d'une dégradation thermique à 600°C par ATG du PP-FV30%, les clichés ont été acquis par le microscope électronique à balayage TM3000 TableTop HITACHI. À l'aide du logiciel ImageJ, 106 fibres ont été mesurées dans la longueur, au travers des différents clichés et zones des échantillons. De la même manière, à l'aide d'échelles plus adaptées, le diamètre des fibres, sur 11 d'entre elles. Il en résulte une longueur moyenne de (0.83 ± 0.64) mm et une largeur de (0.014 ± 0.002) mm pour les fibres de verre mesurées. Il est à noter que l'échantillon utilisé pour obtenir ces images n'a pas subi de reformulation par le processus d'extrusion et de déchiquetage, pouvant impacter leur longueur. Quant à sa composition, grâce à une acquisition EDX (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie), il vient ses différents composants, par ordre de centration : silicium, oxygène, aluminium et calcium.

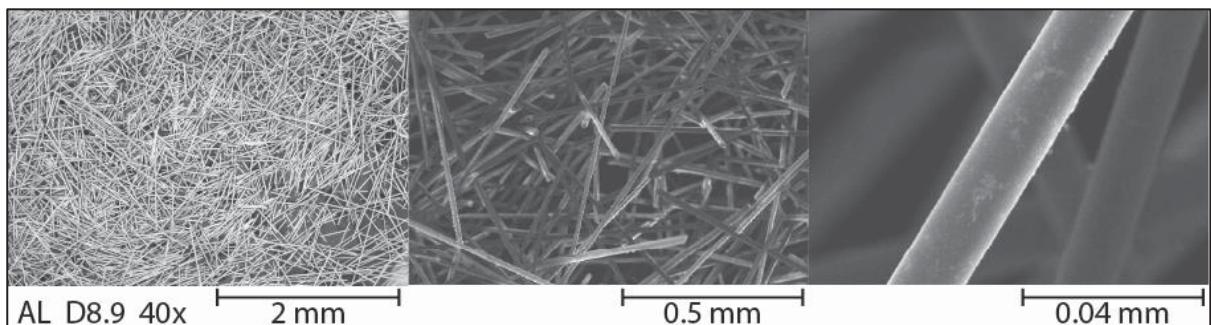


Figure 3.10 Photographies au microscope électronique à balayage des fibres de verre

3.1.6 Analyse de spectroscopie d'énergie dispersive à rayon X (EDX)

Le test effectué par l'EDX révèle les différents éléments chimiques présents dans chacun des résidus obtenus par ATG des échantillons, repérés dans le Tableau 3.4. En réalité, cela représente pour le PEBD, PEBD-L, PEBD-m et PEMD, respectivement $(3.3 \pm 0.4)\%$, $(4.45 \pm 0.7)\%$, $(0.19 \pm 0.03)\%$ et $(1.54 \pm 0.02)\%$ de la masse initiale de l'échantillon. Les analyses ne décèlent aucun élément toxique selon les normes de Santé Canada, que cela soit en termes de contaminants chimiques (Canada, 2016), substances adultérantes (Canada, 2022) ou de contaminants environnementaux (Canada, 2019). Ce sont notamment les hautes teneurs en plomb, arsenic, mercure et brome qui viennent altérer la culture des aliments. Cependant, le PEBD-m, présente une haute teneur de l'élément Fe, qui semble montrer l'effet du catalyseur métallocène. D'après deux études de (García-Montelongo, Martínez-de La Cruz, Vázquez-Rodríguez, & Torres-Martínez, 2014) et (Gómez-Méndez et al., 2021), portant sur l'impact du TiO₂, respectivement, sur le PP et le PEBD dans le processus d'exposition aux UV et irradiations. Il vient alors que les propriétés du matériau changent beaucoup plus rapidement avec la présence de ce groupe, proportionnellement au pourcentage de masse, en altérant son opacité, ses caractéristiques mécaniques et, par conséquent, sa structure moléculaire. En outre, de nombreux autres éléments sont présents à de hauts pourcentages, cependant, ils peuvent être attribués à la présence de sable, illustré par la présence de silicium. Bien qu'à l'échelle de composition totale du matériau, ces pourcentages sont très petits, ces pourcentages variés démontrent qu'ils ont déjà été au contact d'un autre environnement.

Tableau 3.4 Pourcentages de masse (%) des résidus de polymère brut par analyse EDX

% masse résiduelle après ATG	Élément	A - PEBD	B - PEBD-L	C - PEBD-m	D - PEMD
	Masse résidus (%)	3.30 ± 0.40	4.45 ± 0.70	0.19 ± 0.03	1.54 ± 0.02
	<i>C</i> <i>Carbone</i>	2.49 ± 0.97	2.94 ± 1.07	12.38 ± 1.63	5.98 ± 1.78
	<i>O</i> <i>Oxygène</i>	38.09 ± 0.42	44.20 ± 0.29	41.55 ± 1.55	41.35 ± 0.40
	<i>Na</i> <i>Sodium</i>	1.43 ± 0.08	0.10 ± 0.01	4.64 ± 0.30	0.78 ± 0.07
	<i>Mg</i> <i>Magnésium</i>	1.97 ± 0.06	0.09 ± 0.02	0.84 ± 0.09	1.16 ± 0.07
	<i>Al</i> <i>Aluminium</i>	3.05 ± 0.11	1.39 ± 0.04	9.38 ± 2.18	2.06 ± 0.08
	<i>Si</i> <i>Silicium</i>	8.18 ± 0.23	0.93 ± 0.08	21.78 ± 1.46	10.64 ± 0.03
	<i>P</i> <i>Phosphore</i>	0.22 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.31 ± 0.03	0.27 ± 0.17
	<i>S</i> <i>Soufre</i>	0.87 ± 0.04	0.01	1.63 ± 0.07	0.27 ± 0.06
	<i>K</i> <i>Potassium</i>	0.35 ± 0.01	0.08 ± 0.02	1.49 ± 0.17	0.43 ± 0.01
	<i>Ca</i> <i>Calcium</i>	18.23 ± 0.25	0.38 ± 0.01	1.41 ± 0.14	2.80 ± 0.20
	<i>Ti</i> <i>Titane</i>	24.07 ± 0.56	49.63 ± 0.98	0.39 ± 0.03	32.08 ± 1.28
	<i>Cr</i> <i>Chrome</i>	-	-	0.12 ± 0.01	0.07 ± 0.02
	<i>Fe</i> <i>Fer</i>	0.82 ± 0.04	0.19 ± 0.02	3.52 ± 0.56	1.54 ± 0.08
	<i>Cu</i> <i>Cuivre</i>	-	-	-	0.27
	<i>Zn</i> <i>Zinc</i>	0.73	-	0.74 ± 0.06	0.49 ± 0.06

3.1.7 Analyses de conductivité, effusivité et capacité thermiques

Les données de conductivité (λ) et d'effusivité (b) thermiques collectées grâce au C-TERM sont retranscrites dans le Tableau 3.5. De plus, grâce à la connaissance de la densité de ces matériaux, il est possible d'obtenir leur capacité thermique massique à l'aide de l'équation (3.1) :

$$c = \frac{b^2}{\lambda \times \rho} \quad \text{en J.kg}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (3.1)$$

Tiré des travaux de Krapez (2006, p. 2)

Il vient alors des résultats similaires pour la conductivité et l'effusivité des quatre polymères. En analysant les données obtenues pour les mesures de conductivité, le PEBD+PP-FV30% et le PEBD-m+PP-FV30% présentent des valeurs moyennes identiques, de 0.355 ± 0.004 et $0.355 \pm 0.004 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Le PEBD-L+PP-FV30% présente quant à lui une moyenne plus basse, qu'il est possible d'attribuer à la linéarité des chaînes limitant la propagation de

l'énergie, contrairement à la ramification des autres chaînes de polymères, qui accélère aussi de manière périphérique, la propagation. Bien qu'inférieur, $\lambda_{B'} = 0.349 \pm 0.004 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, les valeurs restent du même ordre de grandeur et proches. Enfin, le PEMD+PP-FV30% possédant un $\lambda_{D'} = 0.368 \pm 0.004 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, est supérieur aux trois autres matériaux. La densité moléculaire et l'arrangement moléculaire doivent jouer un rôle prépondérant sur le résultat de ces mesures. En effet, ayant une densité plus élevée et présentant une ramification des chaînes, le contact et, par conséquent, la conductivité entre deux proches molécules s'effectue avec plus de facilité dans ce matériau. Quant à l'effusivité, qui correspond à la capacité du matériau à effectuer un échange thermique avec son environnement, le même raisonnement vis-à-vis des polymères peut être utilisé.

Les données thermiques sont importantes non seulement pour la fabrication, mais aussi pour leur utilisation en tant que matériaux de structure, ayant des différentiels thermiques importants entre l'environnement intérieur et l'extérieur de la serre. Il est alors possible de comparer ces valeurs à celles de l'aluminium est de l'acier, respectivement aux alentours de $400 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $40\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à $T = 300^\circ\text{K}$ (Laurent & Vuillermoz, 1993).

Tableau 3.5 Données thermiques mesurées des polymères renforcés

	Conductivité	Effusivité	Densité volumique	Capacité thermique
Unité	$\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$	$\text{J.s}^{-\frac{1}{2}}\text{.K}^{-1}\text{.m}^{-2}$	kg.m^{-3}	$\text{J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}$
<i>A'</i> – PEBD + PP-FV30%	0.355 ± 0.004	691 ± 4	883.2 ± 1.3	1524 ± 57
<i>B'</i> – PEBD-L + PP-FV30%	0.349 ± 0.004	685 ± 4	907.7 ± 0.4	1480 ± 56
<i>C'</i> – PEBD-m + PP-FV30%	0.355 ± 0.003	691 ± 4	857.4 ± 2.5	1570 ± 50
<i>D'</i> – PEMD + PP-FV30%	0.368 ± 0.004	706 ± 4	927.1 ± 0.5	1458 ± 51

À titre de comparaison, les lectures donnent quelques résultats de conductivité thermique pour des polymères bruts (PEBD, PEBD-L-m, PEMD, PP) et renforcé (PP-FV40%), renseignés dans le Tableau 3.6, qui valident la plage de valeur de nos matériaux.

Tableau 3.6 Valeurs de conductivité thermique issues des lectures

Matériaux	PEBD	PEBD-L-m	PEMD	PP	PP-FV40%
<i>Conductivité thermique</i>	0.3 – 0.34 ¹	0.12 – 0.22 ²	0.42 ¹	0.12 ¹ 0.11 – 0.17 ³	0.37 ¹

Sources : ¹(Mark, 2006) ; ²(Raheem, 1999) ; ³(Rosato, Rosato, & Rosato, 2004)

Dans les faits, ces données sont utiles pour deux parties du projet. D'un côté la fabrication : la connaissance de la propagation et l'échange de chaleur avec l'environnement permettent d'anticiper les temps de refroidissement des pièces fabriquées dans le but de prévoir les temps caractéristiques ainsi que les températures liés à l'impression, ou au moulage, du matériau. D'un autre côté, en utilisation dans les conditions réelles, en comparant avec les matériaux métalliques qui peuvent être utilisés jusqu'à présent pour ce type de structure, permet un gain énergétique au niveau de la serre. Le choix du matériau se fera en fonction d'autres tests, car les résultats obtenus sont très proches et convenables puisqu'ils présentent de bien meilleures propriétés que les métaux.

3.1.8 Analyse rhéologique

La Figure 3.11 présente les résultats de viscosité apparente pour les quatre polymères bruts. Chaque mesure a été effectuée deux fois pour la répétabilité de l'essai. La viscosité des PE basses densités (a), (b) et (c) possèdent les mêmes courbes de tendance, gardant de plus, leur position relative des uns par rapport aux autres. Cependant, le PEMD (d) présente une variation nette entre sa viscosité à faible taux de cisaillement et à haut taux de cisaillement. Ce qui inverse alors sa position relative par rapport aux autres matériaux étudiés. À valeur de comparaison, pour un taux de cisaillement de 200 s^{-1} , les viscosités apparentes η_{app} sont de $953 \pm 63 \text{ Pa.s}$, $1112 \pm 55 \text{ Pa.s}$, $840 \pm 5 \text{ Pa.s}$ et $769 \pm 12 \text{ Pa.s}$, respectivement pour le PEBD-L, PEBD, PEBD-m et le PEMD. Les données sont renseignées dans le Tableau 3.7. Le premier commentaire, qui rejoint une observation faite lors des essais, porte sur les résultats obtenus à très faible taux de cisaillement, généralement 10 s^{-1} . En effet, à cause de la mise en place du piston et de l'inertie thermique du matériau, les premières mesures pouvaient mettre jusqu'à plusieurs dizaines de minutes pour se stabiliser et devenir cohérentes. Les valeurs

deviennent alors plus fiables après 30 s^{-1} . Il était aussi judicieux d'effectuer ces tests sur le PP-FV30%, utilisé comme ajout renforcé aux polymères bruts. Pour les mélanges renforcés, il était plus difficile d'obtenir des valeurs de viscosité apparente pour un taux de cisaillement égale à 10 s^{-1} , comme montré au Tableau 3.7. Grâce à l'ajout du mélange renforcé de PP-FV30%, mais surtout l'ajout de fibre, la viscosité relative du polymère décroît. Lorsqu'un très faible taux de cisaillement est appliqué aux polymères renforcés de basse densité, le comportement est peu répétable en dessous d'un taux de cisaillement de 100 s^{-1} .

Figure 3.11 Viscosité apparente (échelles logarithmiques) des matériaux bruts et renforcés

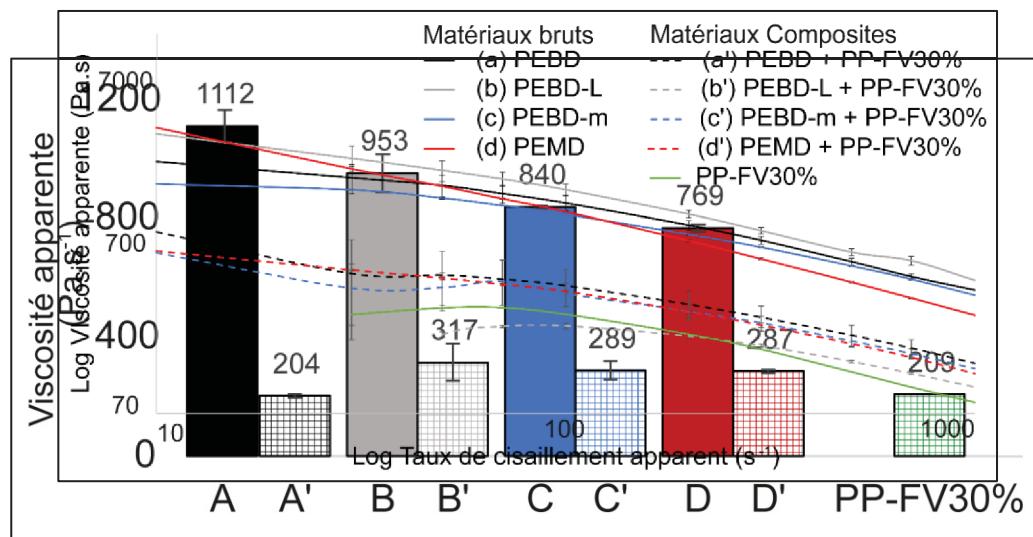


Figure 3.12 Viscosité apparente des polymères bruts et renforcés ($SR_{app} = 200\text{ s}^{-1}$)

Le Tableau 3.8 renseigne les différentes valeurs de viscosité relatives obtenues pour les matériaux renforcés. Puis, à titre de comparaison pour un taux de cisaillement de 200 Pa.s^{-1} , la Figure 3.12 montre que le mélange du polymère renforcé avec les matériaux donne une viscosité bien plus basse, ce qui fluidifie la matière, pour la température de 210°C .

Tableau 3.7 Mesures de viscosité apparente par capillaire rhéologique des matériaux bruts

SR_{app} (s^{-1})	A – PEBD η_{app} (Pa.s)	B – PEBD-L η_{app} (Pa.s)	C – PEBD-m η_{app} (Pa.s)	D – PEMD η_{app} (Pa.s)
10	3381 ± 899	2299 ± 874	1689 ± 214	3695 ± 440
30	2407 ± 449	1838 ± 371	1557 ± 12	2083 ± 63
50	2038 ± 289	1652 ± 245	1687 ± 25	1635 ± 7

70	1809 ± 180	1474 ± 182	1250 ± 1	1374 ± 14
100	1560 ± 123	1293 ± 131	1107 ± 4	1150 ± 6
200	1112 ± 55	953 ± 63	840 ± 5	769 ± 12
300	886 ± 40	773 ± 40	702 ± 5	597 ± 9
500	657 ± 32	574 ± 29	542 ± 6	432 ± 3
700	584 ± 35	467 ± 18	450 ± 5	347 ± 2
1000	445	387 ± 21	361 ± 3	273 ± 3

Tous les essais ont été effectués à la température de 210°C, température utilisée pour l'extrusion et le thermoformage des différentes formulations. Pour pousser les analyses, il serait intéressant de faire varier la température, de $\pm 10^\circ\text{C}$, afin de voir l'impact sur la viscosité apparente. Ces propriétés sont importantes à maîtriser et à connaître pour la fabrication, qu'elle soit additive, vis-à-vis de la vitesse de l'écoulement du polymère à travers la buse et une fois déposé sur les couches inférieures, ou qu'elle soit par injection plastique, pour régler la vitesse d'insertion de la matière dans le moule. Le MFI (indice de fluidité) est un indice utilisé pour caractériser la rhéologie d'un matériau plastique en FGF. Le test de mesure consiste à donner la masse de polymère écoulée dans un capillaire normalisé pour une température, une pression et un temps déterminé. Pour connaître le MFI idéal à ces matériaux pour la fabrication souhaitée, il faudrait tester les différentes températures et analyser la qualité de la pièce fabriquée, c'est la démarche qui a été effectuée dans le cadre d'un mémoire visant à étudier l'impression sur la machine de FGF disponible à l'école (Mortier, 2022). Dans son rapport, pour du PP, le MFI idéal se trouve entre 20 g/10min et 30g/10min.

Tableau 3.8 Mesures capillaire rhéologique des matériaux renforcés

3.2 Caractérisation mécanique

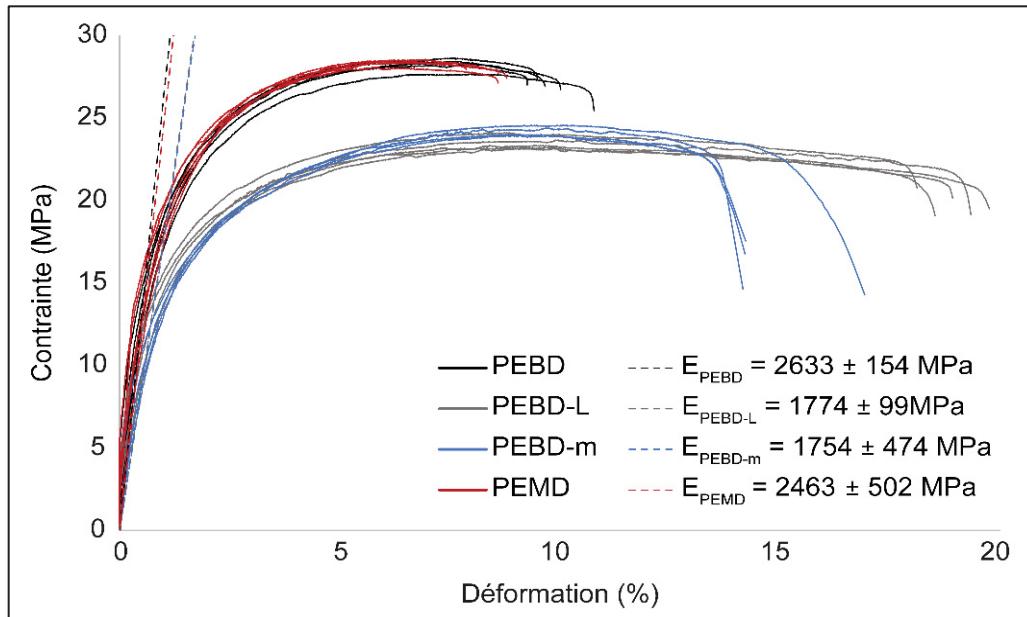
3.2.1 Essai de traction

SR_{app} (s^{-1})	A' η_{app} (Pa.s)	B' η_{app} (Pa.s)	C' η_{app} (Pa.s)	D' η_{app} (Pa.s)
10	—	869	651	667 ± 22
30	116 ± 0	486 ± 292	399 ± 160	512 ± 7
50	208 ± 8	477 ± 186	402 ± 89	458 ± 11
70	234 ± 4	450 ± 137	439	419 ± 6
100	235 ± 10	412 ± 105	369 ± 60	380 ± 9
200	204 ± 6	317 ± 62	289 ± 31	287 ± 6
300	179 ± 4	265 ± 47	245 ± 24	238 ± 8
500	143 ± 2	206 ± 31	191 ± 14	183 ± 6
700	122 ± 2	173 ± 22	160 ± 11	152 ± 3
1000	101 ± 2	140 ± 13	130 ± 8	121 ± 3

Le premier test effectué est celui de traction. La Figure 3.13 présente les courbes de traction de nos quatre matériaux renforcés et le Tableau 3.9 renseigne toutes les valeurs caractéristiques de nos matériaux soumis à cet essai, à savoir, la résistance maximale (σ_{max}), la résistance à la rupture ($\sigma_{rupture}$), l'allongement relatif de l'éprouvette, le module d'Young (E), la résistance élastique (R_e) et la résistance élastique caractéristique à 0.2% ($R_{e_{0.2\%}}$). Les matériaux se regroupent alors en deux familles. D'un côté, le PEBD-m et le PEBD-L, tous deux présentant un comportement ductile, avec une forte élongation avant rupture de 20%, des modules d'Young très proches, respectivement de 1757 ± 474 et 1774 ± 99 MPa, ainsi que des résistances maximales en traction avoisinantes les 24 MPa. D'un autre côté, le PEBD et le PEMD sont deux matériaux, comparativement plus fragiles, avec des allongements relatifs deux fois moins importants, mais, présentant des résistances maximales respectivement de 28.2 ± 0.4 et de 28.3 ± 0.2 MPa. Quant aux modules d'Young, ils sont là aussi plus

importants, se situant autour de 2500 MPa. Cependant, la résistance élastique des 4 matériaux est comparable et de 10% en moyenne.

Figure 3.13 Courbes de traction contrainte-déformation des polymères renforcés



Lors des essais, il a été constaté que les éprouvettes se cassent nettement et ne se comportent pas comme un matériau très élastique qui se déforme grandement sans se rompre. Ceci est illustré par les courbes obtenues et s'explique par la présence de fibre au sein du matériau. Ceci n'a pas toujours été valable pour le PEMD-m + PP-FV30%, qui possédait des fibres toujours liées au terme de l'essai, après rupture. Ce phénomène est bien illustré sur la seconde éprouvette du PEBD-m + PP-FV-30% (c'), voir la Figure 3.14 capturée à l'aide de la caméra Olympus OM-D EM-1 mark ii (35mm – macro). La Figure 3.15 présente une comparaison des résultats des matériaux par donnée caractéristique de l'essai de traction, issue du Tableau 3.9. Pour cet essai, il en ressort que les matériaux A' et D' ont de plus grandes performances en traction, dans le cas où la résistance maximale du matériau est recherchée.

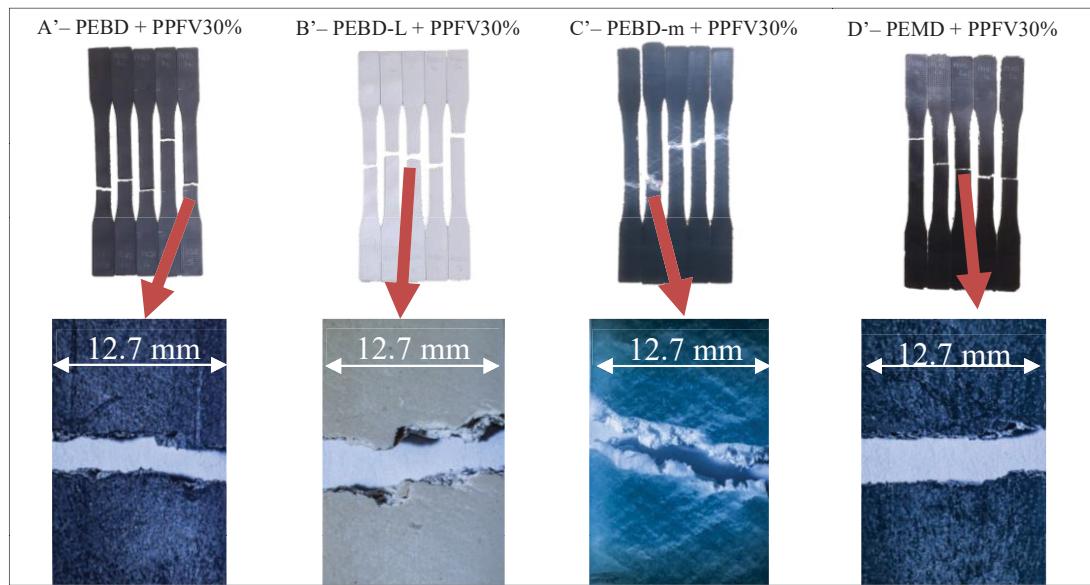


Figure 3.14 Éprouvettes de traction des polymères renforcés et mise en évidence des différentes ruptures

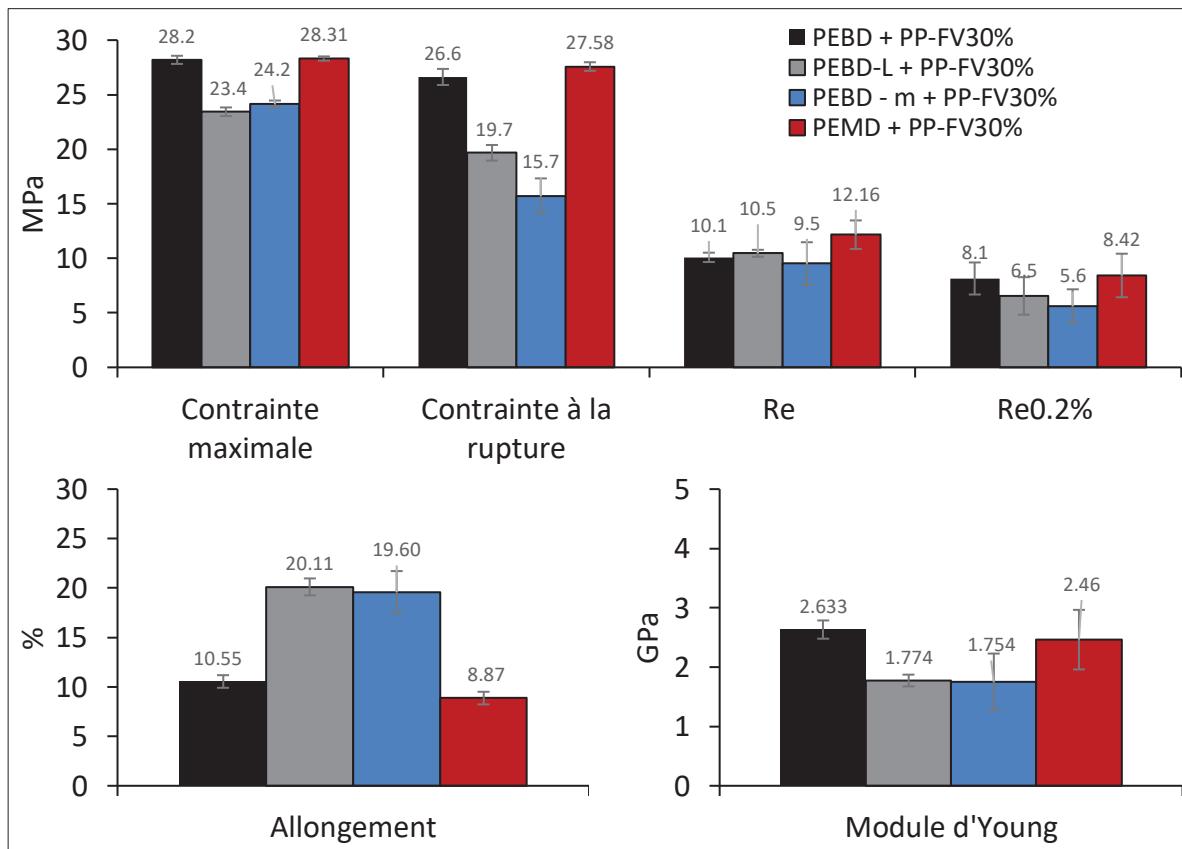


Figure 3.15 Résultats des données de tractions des polymères renforcés

Tableau 3.9 Résultats des données de tractions des polymères renforcés

Mesure	Unité	PEBD + PP-FV30%	PEBD-L + PP-FV30%	PEBD - m + PP-FV30%	PEMD + PP-FV30%
σ_{\max}	MPa	28.2 \pm 0.4	23.4 \pm 0.4	24.2 \pm 0.3	28.3 \pm 0.2
$\sigma_{rupture}$	MPa	26.6 \pm 0.7	19.7 \pm 0.7	15.7 \pm 1.6	27.6 \pm 0.4
Allongement	%	10.55 \pm 0.64	20.11 \pm 0.85	19.60 \pm 2.12	8.87 \pm 0.64
E	MPa	2633 \pm 154	1774 \pm 99	1754 \pm 474	2463 \pm 502
R _e	MPa	10.1 \pm 0.4	10.5 \pm 0.3	9.5 \pm 2.0	12.2 \pm 1.3
R _{e0.2%}	MPa	8.1 \pm 1.5	6.5 \pm 1.7	5.6 \pm 1.5	8.4 \pm 2.0

Les comportements des matériaux bruts et renforcés sont bien différents. Grâce aux données issues des lectures, propres aux polymères utilisés pour ce projet, il vient une nette différence de comportement mécanique par le simple ajout de fibre au sein de la matrice. Le polymère brut présente un comportement très élastique, un grand module d'élasticité et une faible résistance en traction. L'ajout d'un renfort vient limiter le comportement élastique, en le diminuant, et grandement améliorer la résistance à la contrainte de traction. Les valeurs servant de comparaison sont synthétisées dans le Tableau 3.10. Les matériaux étudiés dans ce projet se retrouvent parmi les différents matériaux. En définitive, comme ce sont des mélanges composés de 50% PE + 35 % PP + 15% de fibre de verre, les ordres de grandeur et les valeurs récupérées correspondent bien aux données.

Il est possible de déterminer des rapports de dimensionnement en fonction des contraintes et des matériaux par une modélisation simplifiée d'une sollicitation en traction. Le détail des calculs est présenté en ANNEXE V. En prenant en compte les caractéristiques mécaniques de l'acier galvanisé et celles obtenues pour les polymères, il vient une différence notable en termes de dimension. En effet, les matériaux sont initialement creux, d'un diamètre de 2.5 à 6 cm. Pour avoir un équivalent mécanique de structure polymère, il faudrait alors une section pleine avec un diamètre au minimum 2.89 fois plus grand que celle de référence. Ces dimensions de structures seraient alors contraignantes pour les cultures, en venant créer des zones d'ombres importantes.

Tableau 3.10 Comparatif entre résultats et données de traction issues des lectures

Mesure	Source	σ_{\max}	σ_{rupture}	Allongement	E	Re
Unité		MPa	MPa	%	MPa	MPa
PEBD	1	9 – 15	7 – 17	100 – 800	102 – 310	6.2 – 11.5
	2	-	-	200 – 900	140 – 300	-
PEBD-L	1	9 – 20	-	100 – 1200	137 – 520	6.2 – 11.5
PEBD -L - m	1	30	-	12	-	-
PEMD	3	13 – 34	-	-	-	-
PP	2	-	30 – 40	100 – 600	1100 – 2000	-
PE+FV10%	2	36	-	4	2500	-
PE+FV30%	2	59	-	3	5000	-
PP+FV10%	2	-	43	4	2500	-
PP+FV20%	2	-	45	3	3700	-
PP+FV30%	2	-	47	2	4400	-
PP+FV40%	2	-	60 – 110	1.5 – 4	6800 – 7200	-
A' – PEBD + PP-FV30%	-	28.2 ± 0.4	26.6 ± 0.7	10.55 ± 0.64	2633 ± 154	10.1 ± 0.4
B' – PEBD-L + PP-FV30%	-	23.4 ± 0.4	19.7 ± 0.7	20.11 ± 0.85	1774 ± 99	10.5 ± 0.3
C' – PEBD-m + PP-FV30%	-	24.2 ± 0.3	15.7 ± 1.6	19.60 ± 2.12	1754 ± 474	9.5 ± 2.0
D' – PEMD + PP-FV30%	-	28.3 ± 0.2	27.6 ± 0.4	8.87 ± 0.64	2463 ± 502	12.2 ± 1.3

Sources : 1 (Raheem, 1999) ; 2 (Mark, 2006) ; 3 (Rosato et al., 2004)

3.2.2 Essai de flexion

Dans un second temps, les essais de flexion pour les 4 matériaux renforcés ont été effectués et leurs courbes résultantes illustrées dans Figure 3.16. À l'aide de ces différentes valeurs, il est possible de calculer des valeurs caractéristiques telles que la contrainte maximale en flexion à 5% de déformation (en MPa), qui correspond ici à la valeur obtenue à la fin de notre essai étant donné qu'aucune éprouvette ne s'est rompue. De plus, par lecture graphique, à la fin de la phase linéaire de déformation, correspondant au domaine élastique, il vient alors la valeur de limite d'élasticité en flexion, toujours donnée en MPa. Enfin, à l'aide de la pente de la tangente (notée m_t), correspondante à la pente à l'origine de la courbe de la force appliquée sur

l'éprouvette (N) en fonction de la flèche (mm), cette valeur en N/mm est réutilisée pour déterminer le module d'élasticité tangent (E_B), résultant de l'équation (3.2) ci-dessous :

$$E_B = \frac{W^3 \times m_t}{4 \times l \times e^3} \quad (3.2)$$

Tiré de la norme ASTM D790 (2017, p. 6)

Où W correspond à l'écart entre les rouleaux inférieur en millimètre, l correspond à la largeur de l'éprouvette et e sa profondeur, tous deux en millimètre. Il est à noter que les résultats obtenus sont illustrés à la Figure 3.17.

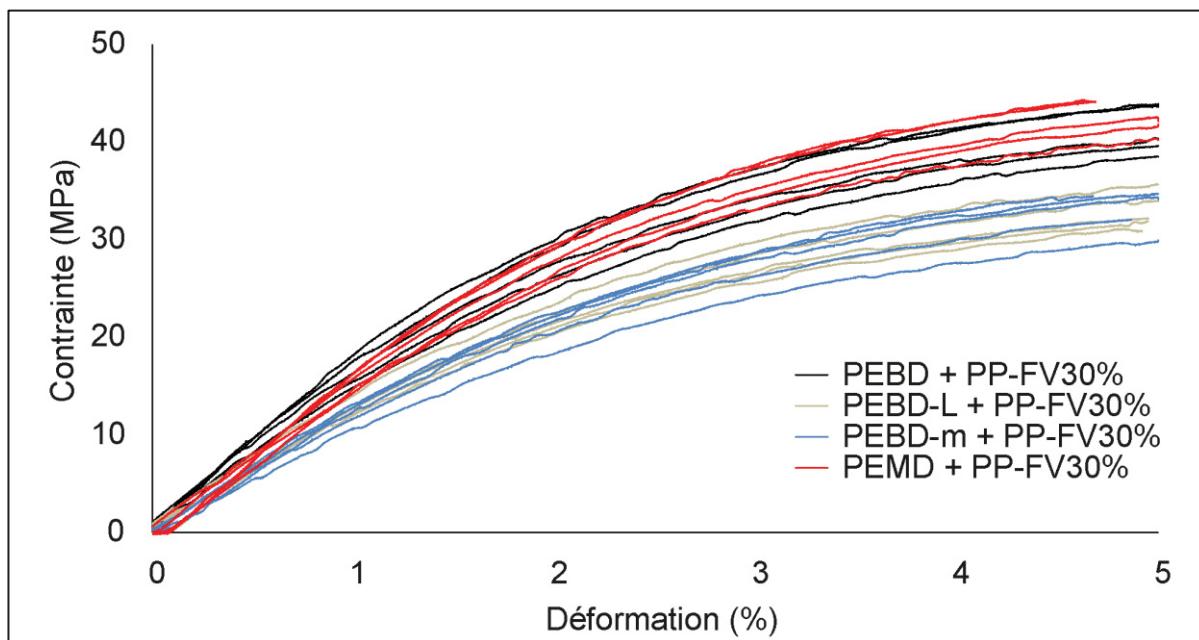


Figure 3.16 Courbes de flexion des polymères renforcés

De nouveau, le PEBD + PP-FV30% et le PEMD + PP-FV30% ont de meilleures caractéristiques que les 2 autres matériaux. À titre de comparaison, pour des matériaux polymères non recyclés, les lectures permettent de faire une vérification sur les résultats obtenus. Les valeurs des lectures sont rassemblées dans le Tableau 3.11.

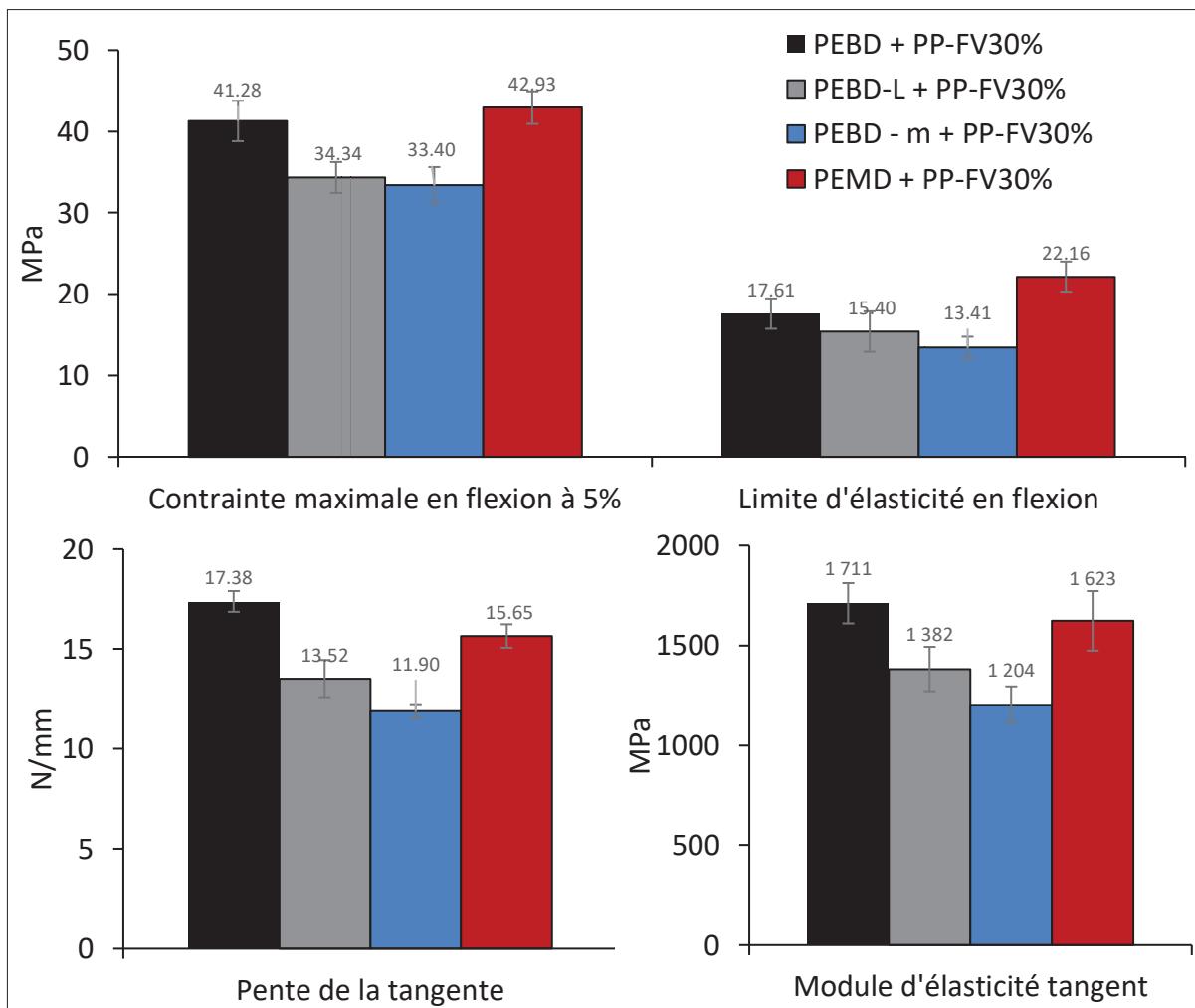


Figure 3.17 Résultats des données de flexion des polymères renforcés

Tableau 3.11 Comparatif entre résultats et données de flexion issues des lectures

Mesure	Source	Limite d'élasticité en Flexion	Module d'élasticité tangent
		MPa	MPa
PEBD	1	-	240 – 330
<i>PEBD-L</i>	1	-	235 – 800
<i>PEBD -L - m</i>	1	-	1230
<i>PE+FV10%</i>	2	46	2500
<i>PE+FV30%</i>	2	89	4900
<i>PP+FV10%</i>	2	54	2400
<i>PP+FV20%</i>	2	57	3600
<i>PP+FV30%</i>	2	63	4300
<i>A' – PEBD + PP-FV30%</i>	-	17.6 ± 1.9	1711 ± 142
<i>B' – PEBD-L + PP-FV30%</i>	-	15.4 ± 2.5	1382 ± 111
<i>C' – PEBD-m + PP-FV30%</i>	-	13.4 ± 1.4	1204 ± 91
<i>D' – PEMD + PP-FV30%</i>	-	22.2 ± 1.9	1623 ± 149

Sources : 1 (Raheem, 1999) ; 2 (Mark, 2006)

Il est alors possible de déterminer, grâce aux contraintes limites obtenues dans les lectures, la faisabilité de telles infrastructures soumises à des contraintes de flexion. Une étude de dimensionnement simplifiée dans le cas de sollicitations réelles pour une structure de serre. Pour rappel des recommandations proposées par les normes, le vent et le surpoids de la neige sont les principales contraintes. Le vent est modélisé par une force maximale ponctuelle, appliquée à l'extrémité d'une poutre encastrée dans le sol, $F_v = 920$ N, illustrée à la Figure 3.18 (a), Quant à la contrainte exercée par la neige, Figure 3.18 (b), elle correspond à une pression uniformément répartie, $p = 0.7$ kPa, sur une poutre horizontale soutenue par 2 appuis ponctuels. En se fixant une contrainte de flexion maximale de $\sigma_{max} = 40$ MPa, sans compter de coefficient de sécurité et supposant la tenue des matériaux à cette contrainte. L'hypothèse d'une poutre circulaire, continue, isotrope et de diamètre $d = 100$ mm, associée à un moment quadratique autour de l'axe de rotation x (I_{Gx}) est posée. Il vient le Tableau 3.12, synthétisant les étapes de résolution. Afin de simplifier la modélisation, la pression exercée par la neige est modélisée par une force linéaire $q_n = 7.10^{-1}$ N.m⁻¹.

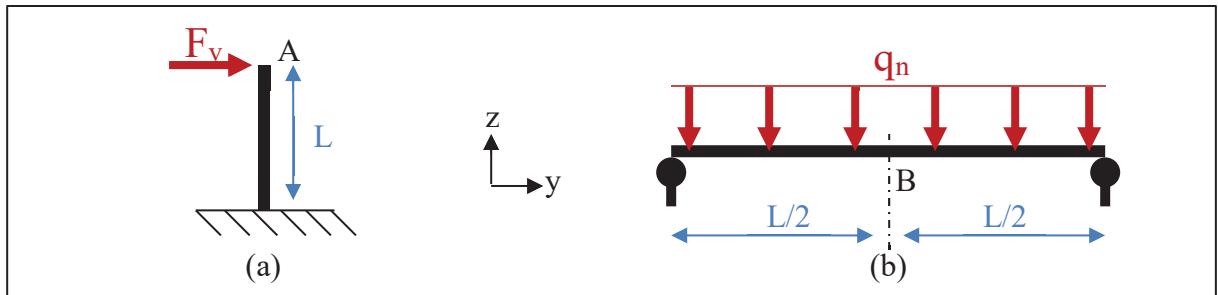


Figure 3.18 Modélisation des contraintes du (a) vent et de la (b) neige

Tableau 3.12 Calcul des longueurs de poutre sous contrainte de flexion

Force ponctuelle en A du vent	Pression uniformément répartie de la neige
Moment de Flexion M _{fz} (N.m)	F _y . L (en A) q _n · $\frac{L^2}{8}$ (en B)
Moment quadratique I _{Gx} (mm ⁴)	$\frac{\pi d^4}{32}$
Formule de flexion de la contrainte	$\sigma = \frac{M_{fz}}{I_{Gx}} \cdot y_{\max}$
y _{max}	L
En isolant L	$\sqrt{\frac{\pi \cdot d^4 \cdot \sigma_{\max}}{32 \cdot F_v}}$
Application numérique	$L \leq 653 \text{ mm}$
	$L \leq 20782 \text{ mm}$

Il est constaté que les dimensions d'une structure de serre possédant 40 MPa de résistance en flexion ne peut dépasser le mètre de hauteur d'après cette modélisation simple. Le facteur limitant serait le vent, bien qu'il ne soit pas constant et qu'il est admis que cette valeur soit franchie une fois par décennie (Commission canadienne des codes du bâtiment et de prévention des incendies, 1996). Quant à la surcharge de la neige, cela semble être une valeur ridicule, à titre de comparaison, en effectuant les mêmes calculs mais avec une surcharge linéique de 10 kg par mètre, soit q_n = 100 N.m⁻¹, il vient une longueur maximale L de 3.9 mètres. Il est donc possible d'affirmer que 40 MPa de résistance en flexion est minimal, ce qui est compromis pour les polymères renforcés actuels, particulièrement le PEBD-L et le PEBD-m renforcés de

PP-FV30% qui n'atteignent même pas les 40 MPa à 5% de déformation. Pour le PEBD et PEMD renforcés, leurs caractéristiques sont plus acceptables mais toujours en dehors de leur zone de déformation élastique.

3.2.3 Essai d'impact IZOD

Pour l'essai d'impact IZOD, le Tableau 3.13 présente les énergies de ruptures et l'angle final du pendule. Durant les essais, les éprouvettes ont cassé nettement. Il vient une nette différence de performance pour le PEBD-m avec une résistance deux fois plus importante que les trois autres matériaux renforcés étudiés. Cela peut s'expliquer par l'observation faite durant les tests de traction. En effet, ce matériau présentant un grand entrelacement de ses chaînes sans schéma périodique ou d'arrangement, cela a le même effet qu'un filet amortissant la chute d'un objet. L'impact sur le matériau est donc réduit et sa résistance au choc, plus grande.

Tableau 3.13 Données du test d'impact des polymères renforcés

Mesure	Unité	PEBD + PP-FV30%	PEBD-L + PP-FV30%	PEBD - m + PP-FV30%	PEMD + PP-FV30%
Energie de rupture	J	0.202 ± 0.011	0.208 ± 0.011	0.5 ± 0.037	0.128 ± 0.004
Angle pendule	°	136 ± 1	136 ± 1	121 ± 1	140 ± 0
	J.m ⁻¹	65.76 ± 3.62	67.72 ± 3.56	162.82 ± 12.19	41.64 ± 1.48

Au cœur des lectures, les matériaux bruts de PE ne présentent pas de rupture pour ce test. Ils absorbent totalement le choc. Cependant, les PE renforcés présentent, quant à eux, une énergie par mètre de rupture de 75 J.m⁻¹ pour du PE + FV10% et 91 J.m⁻¹ pour du PE + FV30%. Enfin, pour le PP chargé en fibre de verre à 10,20 et 30%, les valeurs sont, respectivement, de 43 J.m⁻¹, 59 J.m⁻¹ et 69 J.m⁻¹ (Wypych, 2022). De plus, lorsque les valeurs sont comparées aux potentiels chocs qui peuvent provenir sur la serre, comme la grêle, une valeur seuil de 0.5 J était préconisée pour résister à la plus petite tempête de grêle. Bien entendu, le revêtement de la serre sera plus impacté par les impacts d'objet, mais en l'état actuel, seul le PEBD-m avoisine ce seuil. Il n'est alors pas possible d'affirmer que le test d'impact de ces matériaux soit concluant est suffisant pour être soumis à ce type de contrainte.

3.3 Impact du vieillissement accéléré des matériaux sur le comportement en traction

Au terme des essais de traction, les données ont été récupérées et synthétisées (Figure 3.19), en les présentant sous forme de pourcentage de variation par rapport à la valeur de référence, obtenue sans vieillissement et dans les mêmes conditions. Ici, c'est la résistance maximale en traction, la contrainte à la rupture et l'élongation qui évoluent significativement. Pour le premier résultat, il est observé que les matériaux A' et D' possèdent une résistance plus haute après vieillissement qu'à l'état initial. De plus, ces matériaux ont une variation positive à la fin des 56 jours, leur conférant une meilleure résistance en traction à la fin du processus. Quant aux matériaux B' et C', leur résistance maximale décroît avec le temps de vieillissement, pour obtenir rapidement des valeurs sous les résistances de référence à 0 jour. Pour la contrainte à la rupture, les matériaux A', B' et D' possèdent des résultats semblables, décroissant entre 13 et 4 % jusqu'au jour 42 et croître à 56 jours entre 5,7 et 6,6 % par rapport aux références respectives. Le matériau C' a une variation différente et bien plus importante. Elle reste toujours positive, au-dessus de +11% à 14 jours de vieillissement et finissant à +39% à 56 jours. Enfin, l'élongation de ces 4 matériaux diminue avec le vieillissement. Avec ces observations, il vient que les matériaux gagnent globalement en résistance, mais perdent leur capacité à s'allonger sous contrainte. Au niveau microscopique, il est possible d'émettre l'hypothèse que les liaisons se fortifiaient, tout en perdant leur élasticité. L'ANNEXE III présente les résultats de traction pour les 4 polymères aux différentes étapes de vieillissement.

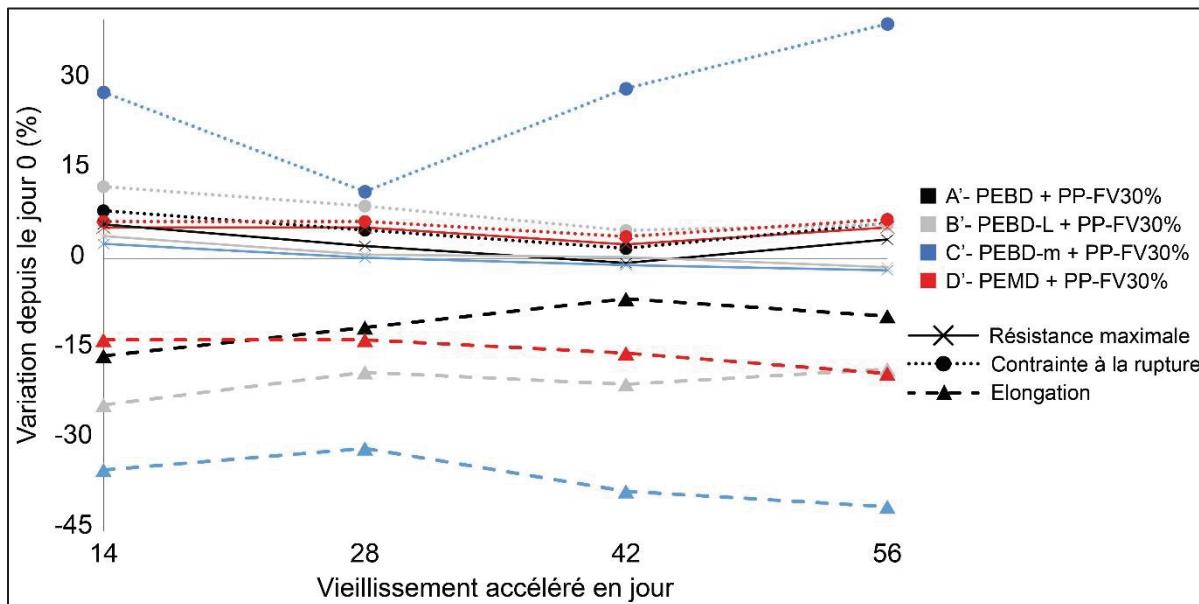


Figure 3.19 Variation (%) des résultats de traction aux différents stades de vieillissement pour les matériaux renforcés – contrainte maximale en traction – contrainte à la rupture – élongation

Dès la fin du processus de vieillissement accéléré, une fois les éprouvettes récupérées, le premier phénomène observé est le changement de couleur de l'éprouvette B', qui a subi un blanchissement, comme illustré Figure 3.20, en notant que la non-homogénéité de couleur pour l'éprouvette (b) est due à la réflexion des UV depuis la plaque support sur la face en contact, par la non-planéité de cette dernière lors du processus de vieillissement. Cela fait directement écho à la haute présence de l'élément TiO₂ dans le matériau.

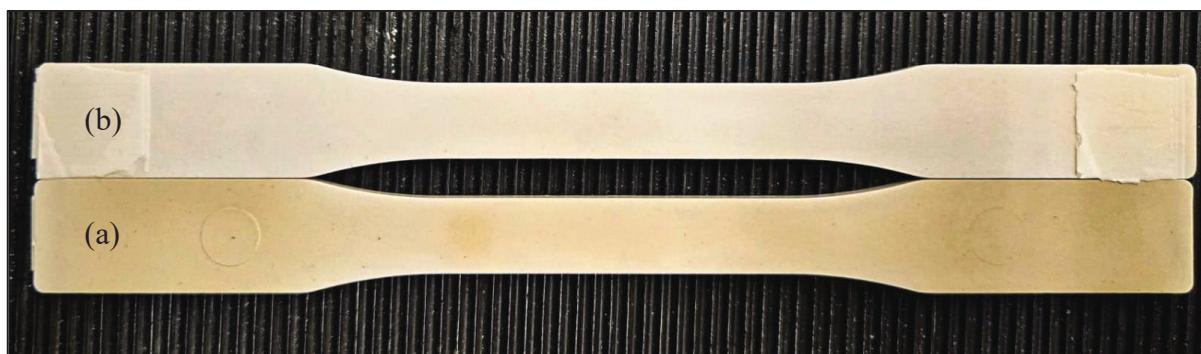


Figure 3.20 Éprouvette de PEBD + PP-FV30% (a) avant vieillissement et (b) après vieillissement accéléré

Pour analyser simplement les changements au niveau des groupes moléculaires ou l'apparition de nouveaux groupes, un test IRTF est mené sur les 4 matériaux pour comparer à 0 jour et 56 jours de vieillissement. Il vient alors la Figure 3.21 qui montre notamment les bandes d'elongations caractéristiques du PE, représentées par les flèches noires (Silverstein & Webster, 1998) et celles du PP, représenté par les flèches marrons (Fang, Zhang, Sutton, Wang, & Lin, 2012). Aussi, la figure montre les bandes d'elongations caractéristiques du groupe diméthylène génimal (C – H) de type isopropyle et/ou t-butyl (voir flèches vertes), du groupe méthylène cyclique ou tendu (voir flèches bleues) et d'un Alcyne monosubstitué (voir flèches rouges) pour le polymère PEbd de type linéaire (Silverstein & Webster, 1998). Le signal du groupe diméthylène génimal est caractérisé par d'un doublet à 1366 cm^{-1} et 1389 cm^{-1} ainsi qu'un singulet à 925 cm^{-1} , typiquement associé à la configuration de deux groupes méthyle attachés sur le même carbone comme retrouvé pour les fonctions d'isopropyle et/ou de t-butyl. Quant au signal à 1741 cm^{-1} il est caractéristique des fonctions alcène exocycliques, tandis que le signal à 2989 cm^{-1} est caractéristique des groupements CH_2 et CH tendus, tels que retrouvés dans un cycloalcane. Enfin, la vibration en rotation plane d'un alcyne monosubstitué présente une bande caractéristique comprise entre 610 et 700 cm^{-1} . De plus, la première harmonique de cette vibration crée un signal à 1234 cm^{-1} . Quant aux derniers nombres d'ondes repérés en violet, ils s'apparentent à la vibration spécifiques de la liaison C – H. Les absorptions à 728 et 1436 cm^{-1} sont déjà présents, ou plus discernable lors des essais IRTF des PE bruts. Ils font références à des groupes alkyles, notamment les groupes méthyle et méthylènes. La dernière, à 801 cm^{-1} , ne fait pas partie des pics visibles pour les essais bruts. Sans occulter sa potentielle présence, il est probable que cela soit influencé par d'autres groupes fonctionnels présents dans les échantillons, notamment du PP + FV 30%. Cependant, elle fait aussi écho à la vibration du même groupe méthyle ou méthylène (Silverstein & Webster, 1998). Sur les matériaux A', C' et D', la plus grande modification des spectres et un pic accentué à 1743 cm^{-1} . Il est associé à la présence du groupe carbonyle C=O , produit de la dégradation photochimique ou de l'oxydation due au vieillissement accéléré, et caractérisé par la vibration de cette liaison dans la région $1700 – 1750\text{ cm}^{-1}$ (Boudrahem, Belbah, & Kirati, 2014) & (Da Cruz, 2015).

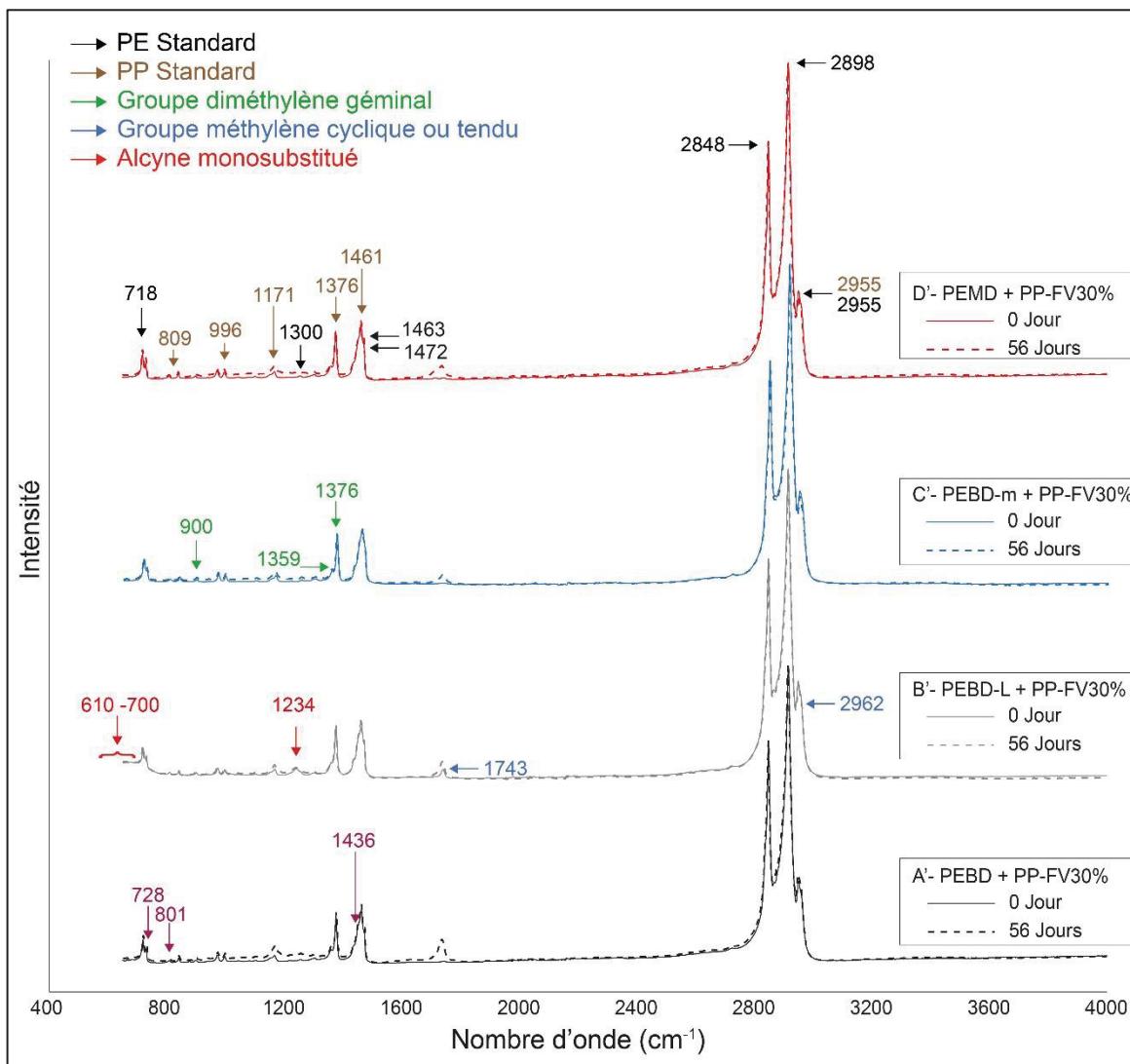


Figure 3.21 Spectre IRTF des matériaux renforcés avant (0 jour) et après 56 jours de vieillissement accéléré

3.4 Synthèse

Il est donc possible de dresser, à l'issu des différents tests menés, des graphiques permettant de comparer les valeurs obtenues pour chaque matériau. La Figure 3.22 présente les caractéristiques des matériaux initiaux, à savoir le PEBD, PEBD-L, PEBD-m, PEMD et le matériau renforcé PP-FV30%. Ces graphiques permettent d'identifier visuellement des caractéristiques dominantes sur chacun des polymères. Enfin, la Figure 3.23 présente les résultats obtenus pour les mélanges renforcés.

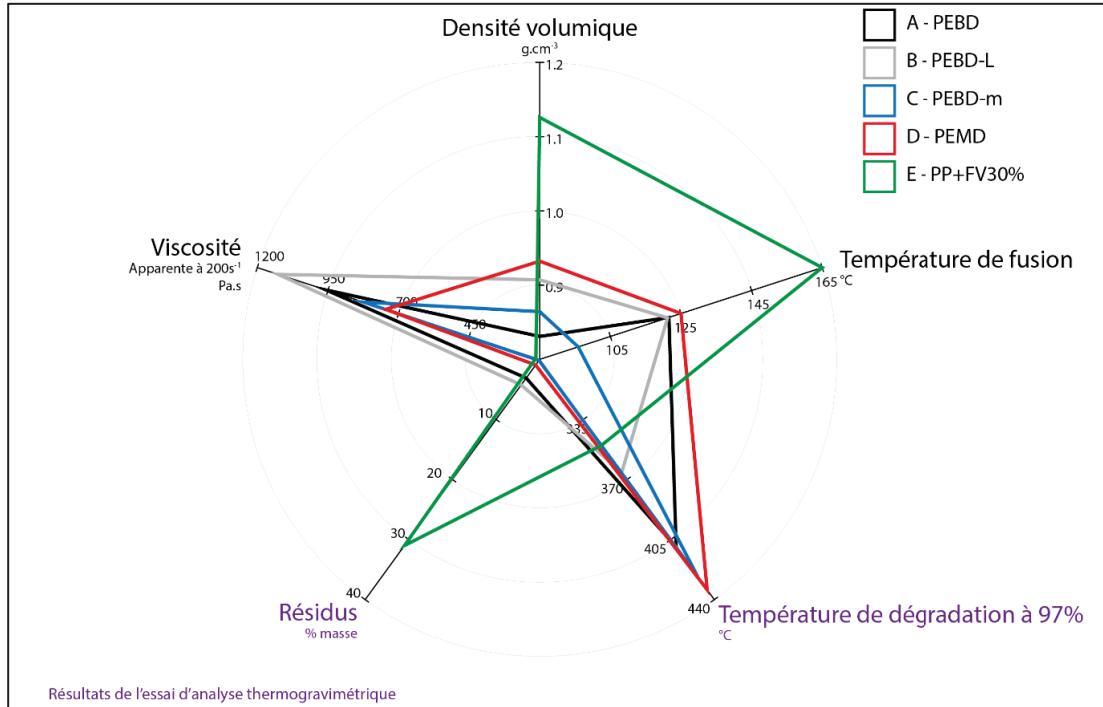


Figure 3.22 Caractéristique graphique des polymères initiaux

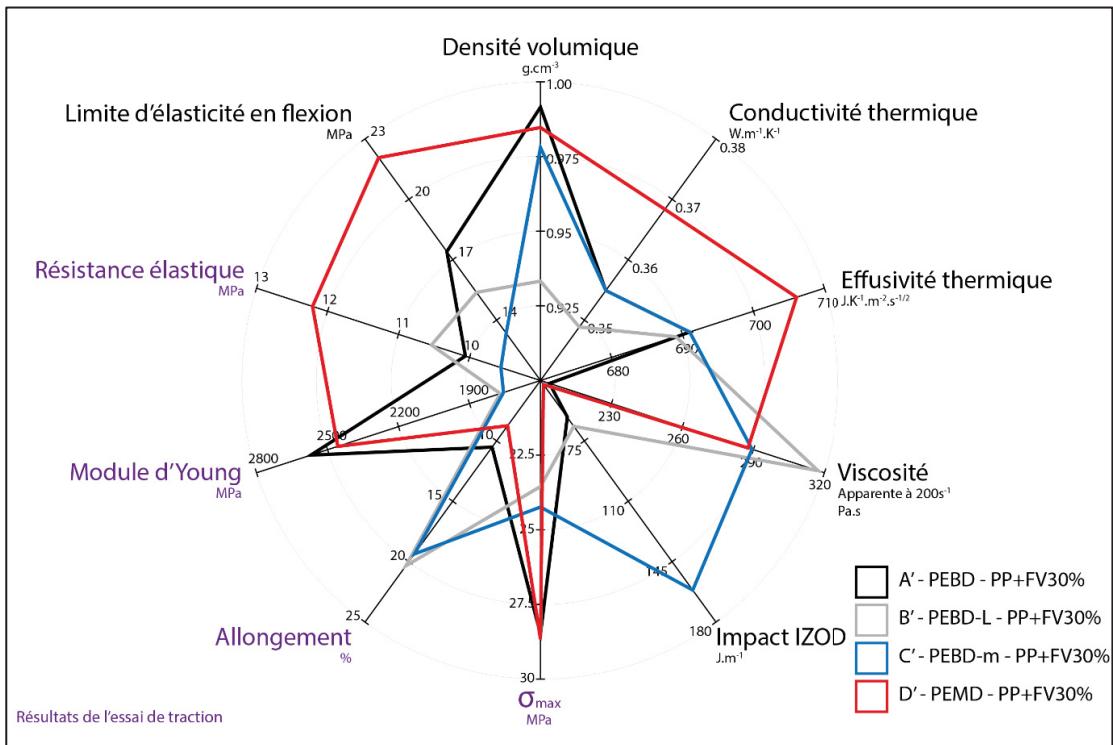


Figure 3.23 Caractéristique graphique des polymères renforcés

L'ensemble des essais menés permettent de comprendre le comportement des matériaux dans la phase d'évaluation des polymères recyclés. Nombreux de ces essais, à l'image des tests de densité ou de spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier, ont permis de valider le type de matériau en comparant les résultats à des données disponibles. Dans le cas d'une campagne de conception de structures ou tout autre utilisation, il ne sera pas nécessaire de reconduire tous ces essais. Il semble évident qu'au long du processus, un contrôle aléatoire de la qualité, la non-toxicité du polymère, qui plus est, recyclé, doit être effectué à l'aide d'essais identiques à ceux présents dans ce projet : ATG puis EDX par exemple. Pour la suite des recherches, il sera alors bon de prévoir l'ensemble des résultats attendus à l'air de la loi théorique des mélanges, consistant à trouver par proportionnalité les propriétés suivant celles obtenues pour d'autres taux de fibre. A ce stade du projet, voici les essais qu'il serait bon de reconduire dans la démarche de développement de polymères renforcés, présentant une plus haute teneur en fibre, pour cette application de structure de serres agricoles.

- Essai de traction ;
- Essai de flexion ;
- Vieillissement accéléré.

CONCLUSION

Le but de ce projet global est, à terme, de concevoir des serres agricoles à partir de quatre polymères recyclés, issus de l'agriculture. Dans cette première approche, les matériaux destinés à la fabrication des structures sont recensés et analysés afin de les caractériser chimiquement, physiquement, mécaniquement et thermiquement.

Au début de ce projet, les appréhensions vis-à-vis de ces matériaux recyclés pour de telles applications étaient importantes, ne connaissant pas leurs propriétés, nombre de cycles de recyclage ou encore, à cause du peu de documentation sur la revalorisation de ce type de déchet. En décomposant alors les différentes étapes pour connaître le potentiel de ces 4 matériaux, il a fallu identifier les fournisseurs, analyser les matières brutes, formuler de nouveaux composites et comprendre l'ensemble des caractéristiques à l'aide de nombreux tests en laboratoire. Au terme de ces essais, les matériaux ne présentent actuellement pas un potentiel pour l'application de structures portantes, essentiellement d'un point de vue mécanique, à la vue des attentes de telles infrastructures. Cela n'exclue en aucun cas les matériaux, qui nécessiteraient cependant des ajustements au niveau de leur formulation, en augmentant par exemple leur teneur en fibre. En l'état actuel, de nombreuses caractéristiques sont récupérées sur des polymères initialement peu documentés. Cela va permettre d'avancer notamment dans ce projet, mais aussi d'étendre la revalorisation de ces déchets agricoles.

Plus précisément, les matériaux ont été analysés pour connaître : physiquement, leur densité volumique grâce au Pycnomètre, les groupes moléculaires composants et potentielle présence d'additif à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (IRTF), les températures de fusion et de dégradation par les tests, respectivement, de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG), permettant de faire une analyse spectroscopique par énergie dispersive à rayon X (EDX) pour déceler les éléments chimiques présents et trouver d'éventuelles toxicités, ainsi que des essais thermiques déterminant la conductivité et l'effusivité, puis des essais de rhéologie par rhéomètre capillaire, en vue de la fabrication. Mécaniquement, des essais de traction, d'impact IZOD et de flexion

ont été menés puis confrontés à des contraintes réelles grâce à des modélisation simples. Afin de connaître l'évolution dans le temps des propriétés des matériaux, un essai de vieillissement accéléré a été mené, dans le but d'étudier le suivi des propriétés en traction, tout en veillant à connaître les potentiels changements moléculaires grâce au test de spectroscopie infrarouge à transformeur de Fourier (IRTF), caractérisé par une oxydation plus ou moins marquée sans baisse des propriétés de traction. Ces données récupérées sont déterminantes pour le projet, servant à affiner le choix du ou des matériaux retenus. C'est pourquoi en ANNEXE IV sont renseignées les différentes fiches techniques des matériaux.

Cependant, si un choix était à faire à ce stade du projet, le polyéthylène basse densité (PEBD) ou le polyéthylène moyenne densité (PEMD) renforcés présentent des résultats plus intéressants globalement pour ce projet. Cela s'appuie tant sur les caractéristiques physiques, thermiques, chimiques, mécaniques et aussi, leur durabilité. En outre, les structures de serres ont plusieurs prérequis techniques et sont initialement fabriquées à partir d'aluminium ou d'acier galvanisé, afin d'éviter l'oxydation, profitant d'une faible densité volumique, étant très résistants mécaniquement, tout en présentant un bas coût (Seguin, Cohen, Vézina, & Duchemin, 2021). L'avantage notable des matériaux polymères, outre sa faible densité, est celui de la conduction thermique, nettement inférieure aux métaux d'après les résultats obtenus. Ce point est essentiel pour l'isolation et le bilan énergétique de la serre, en sachant que l'un des principaux facteurs responsables des GES en serres est celui causé par le chauffage pour compenser les pertes énergétiques. À l'inverse, le plus contraignant est alors la résistance mécanique des polymères vis-à-vis des métaux, avec la volonté de minimiser la dimension des sections de structure portante, afin d'éviter tout ombrage sur les cultures. D'après plusieurs fournisseurs et sites internet proposant la vente de serres agricoles industrielles, les caractéristiques principales relevées sont : Acier galvanisé et tubulures creuses de 1 à 2.5 pouces (25 à 65 mm). Grâce à des calculs de dimensionnement simplifiés en traction, flexion et face à l'impact, il a été vu que ces polymères renforcés de la sorte ne possèdent pas les caractéristiques mécaniques requises pour ce type d'application. La nouvelle formulation de polymère, qu'il est possible de prédire par l'utilisation de la loi théorique des mélanges,

permettra d'anticiper les propriétés mécaniques en augmentant le taux de fibre au sein de la matrice, le but étant ici de résister aux sollicitations mécaniques et environnementales.

Ces polyéthylènes agricoles recyclés présentent alors un réel potentiel de revalorisation pour des pièces techniques sollicitées mécaniquement. La littérature a permis de comparer les résultats et les valider, elle a aussi pu éclairer les recherches vis-à-vis du recyclage des matériaux en indiquant les sources de variations trouvées par rapport à des polymères vierges. Dans une autre dimension, la revue de littérature a, en plus, ouvert la porte sur l'étape de la fabrication, et les contraintes pouvant apparaître. Cela a permis d'anticiper la préparation des matériaux, en les chargeant de fibres de verre, leur conférant des propriétés plus adéquates à leur utilisation future. Enfin, malgré leur potentiel revalorisation, une étude de rentabilité sur le coût de fabrication et de mise en œuvre sera primordiale, comparé à une industrie métallurgique déjà ancrée.

RECOMMANDATIONS

Les recommandations à la suite de ce projet sont plurielles. En effet, étant la première étape, de nombreuses autres parties portant sur la fabrication et le développement de ces nouvelles structures vont se servir de ces travaux.

Le premier sujet vise les matériaux polymères utilisés. Après avoir analysé l'ensemble des caractéristiques, il est important de trouver des sources de matériaux issues à 100% de l'agriculture, notamment ici en remplaçant le PP-FV30% par des fibres de verres recyclées, dans l'idée d'entrer au maximum dans le schéma d'économie circulaire autour des déchets agricoles. Pour le choix du matériau, il est à envisager par rapport au mode de fabrication et au type de pièce vis-à-vis de ses sollicitations. C'est particulièrement en jouant avec le taux de fibre au sein du matériau que la résistance est accrue et l'élasticité diminuée. De plus, il est préférable d'utiliser une seule matrice polymère, à la différence du mélange PE + PP utilisé ici, dans le but d'éviter les influences chimiques de l'un ou l'autre des polymères présents dans la structure.

Le second sujet, et initialement le sujet dominant du projet à l'entame des recherches, est la fabrication. C'est ainsi qu'une approche documentaire, via les lectures, a été menée, particulièrement sur la fabrication additive grand format. Tout en anticipant les recherches et quelques essais menés, il est important d'ouvrir le champ des possibilités quant aux différentes méthodes de fabrications, en effectuant des comparaisons technique, économique et logistique, afin de trouver la méthode la plus profitable et efficace sur la technique et le produit. Cependant, malgré les recherches effectuées, il semble, qu'au vu de ce projet, la méthode de fabrication additive, ne soit pas la plus viable, lorsqu'il est question d'éléments structuraux. Il est préférable, d'optimiser au maximum les capacités du matériau, éviter toute anisotropie, sans compter les temps de fabrication. De plus, avec de telles dimensions, pour tout défaut de forme en raison des grands échanges thermiques, les contraintes seraient davantage posées par la méthode de fabrication que la mise en condition réelle. Comme alternative, la fabrication d'un moule pour effectuer de l'injection plastique, peut-être une piste à explorer. Cependant

pour toutes les liaisons, connecteurs, et dans le cas d'une structure en assemblage bloc identiques, une étude économique pour observer la rentabilité d'un moule, versus le coût de fabrication par FA peut être intéressant à étudier.

La troisième recommandation s'attarde aux sollicitations subies par la structure. Qu'elles soient thermiques, chimiques ou mécaniques, il est important d'anticiper les dégradations potentielles qui peuvent survenir et continuer d'étudier l'impact sur les matériaux. De plus, des études mécaniques approfondies doivent être menées, pour déterminer quelles sont les sollicitations préférentielles de ce type de structure, face au vent, à une surcharge de la neige... Il semblerait que les sollicitations en flexion et en traction soient les plus présentes. Ces analyses peuvent se dérouler en laboratoire, en comparant à des analyses numériques, une fois les structures adaptées à ce type de matériau.

La dernière sollicitation est celle de l'exposition aux conditions météorologiques, modélisée ici par des cycles de vieillissement accéléré. Après 56 jours en chambre, il est certain qu'un impact sur les matériaux est observé, mais il faudrait trouver des équivalents laboratoire-réalité en laissant des matériaux en extérieur, durant plusieurs mois et trouver le facteur liant ces deux expositions. En continuant aussi le vieillissement accéléré, il sera intéressant de déterminer la durée de vie de tels matériaux, afin de préconiser des temps d'utilisation.

Enfin, dans le cas où ces structures ne peuvent voir le jour à cause de certaines contraintes techniques, économiques ou logistiques, ils pourraient être utilisés à d'autres fins, maintenant que leurs capacités sont démontrées.

ANNEXE I

REVUE DE LITTÉRATURE

Tableau A I.1 Paramètres de fabrication et influences

Conception par DAO – CAO			
Tranchage & Paramètres impression	Épaisseur de couche	Augmentation Diminution	<ul style="list-style-type: none"> → Permet une meilleure adhésion des couches → Esthétiquement, la surface présente de grande rugosité et un effet d'escalier très prononcé. <ul style="list-style-type: none"> → Surtout choisie pour une qualité esthétique.
	Vitesse	Rapide	<ul style="list-style-type: none"> → Diminue le temps d'impression. → Diminue l'adhésion entre les couches. → Si trop rapide, un mauvais dépôt du matériau entraînera des irrégularités.
		Lente	<ul style="list-style-type: none"> → Augmente adhésion des couches. → Si trop lent, des bourrages ou des accumulations de dépôt peuvent se former et risquent de créer des obstacles aux couches supérieures, ce qui peut détériorer la buse ou la tête d'impression.
		Il est aussi possible de faire varier les vitesses. Il est notamment intéressant dans les premières couches de diminuer la vitesse pour permettre une bonne adhésion du filament au plateau.	
	Diamètre de buse	Grand Diamètre	<ul style="list-style-type: none"> → Augmente, pour une même vitesse d'impression, le débit, et donc l'adhésion des couches. → Permet des « murs » plus épais. → Laisse passer les impuretés qui n'ont pas été éliminées lors du recyclage.
		Petit Diamètre	<ul style="list-style-type: none"> → Géométrie plus précise, esthétique améliorée. → Bourrage de la tête d'impression plus fréquent.
	Jupe	Permet de limiter les flux d'air au niveau du plateau d'impression et donc limite le décollement et le gauchissement de la pièce.	
	Orientation de la pièce	Impacte directement l'orientation des fibres et permet aussi d'éviter l'usage de support.	
	Température de la buse	Plus chaud	<ul style="list-style-type: none"> → Augmente la viscosité du matériau et donc confère une meilleure maniabilité. → Augmentation du temps de solidification après le dépôt : à éviter lors des impressions en surplomb sans support. → Trop chaud provoquerait une détérioration du matériau et ne donnerait pas la géométrie souhaitée. → Cela peut aussi faire apparaître des filaments de liaisons entre les différents points de début et de fin du chemin d'impression.
		Moins chaud	<ul style="list-style-type: none"> → Diminue le temps de solidification et donc l'adhésion entre les couches.
	Température du Plateau	Plus chaud	<ul style="list-style-type: none"> → Augmente l'adhésion des premières couches au plateau en limitant le décollement
		Moins chaud	<ul style="list-style-type: none"> → Peut favoriser le décollement de la pièce
	Il est important de respecter les températures de buse et de plateau pour chaque matériau. Cela permet d'avoir une bonne fluidité d'impression, d'éviter les décollements et les problèmes durant l'impression.		
	Vitesse de refroidissement (ventilateurs)	Rapide	<ul style="list-style-type: none"> → Diminue le temps de solidification : utile pour les épaisseurs fines, mais pour de grosses épaisseurs, cela crée un gradient de température et un refroidissement non homogène. → Nuisances sonores.
		Lente	<ul style="list-style-type: none"> → N'affecte pas le refroidissement des couches imprimées.
	Remplissage (si nécessaire)	Densité haute	<ul style="list-style-type: none"> → Augmente la densité. → Augmente la solidité de la pièce et permet d'imprimer les faces supérieures.
		Densité basse	<ul style="list-style-type: none"> → Diminue le poids et le temps d'impression. → Limite les caractéristiques mécaniques.
	Motif de remplissage	Il existe différents types de remplissages : Rectiligne, Grille, Etoile, Cubique, Concentrique, Nid d'abeille, Gyroïde, ... Chacun possède ses avantages et inconvénients, il est important de sélectionner celui le plus approprié.	
	Chemin d'impression	Il est judicieux d'avoir un parcours régulier afin que les couches se solidifient toutes à la même vitesse et que le passage de la buse se fasse à intervalle de temps régulier. L'idéal est d'avoir un chemin continu pour éviter, lors des points d'arrêt, les trop grandes accumulations de matières et les liaisons entre les différents points qui créent des fils.	
Post-traitement – Si nécessaire			

ANNEXE II

CARACTÉRISTIQUES MATÉRIAUX : PP-FV30%



Basic - Allround

Polypropylene 30% Glass fiber

Table 1 below shows the official specifications of the material for injection moulded tensile test specimen. Table 2 shows the tensile properties of the printed part in X-Y and Z directions, this was done using ASTM-D638-14 test method.

Properties	Value	Unit	Test method
Table 1 Tensile modulus	6800	MPa	ISO 527
Tensile strength	90	MPa	ISO 527
Density	1.12	g/cm ³	ISO 1183
MFI(230/2,16kg)	15	g/10min	ISO 1133
HDT/A(1,82MPa)	145	°C	ISO 75A

Properties	Value	Unit
Table 2 Tensile modulus X-Y	7130	MPa
Tensile strength X-Y	76.3	MPa
Tensile modulus Z	2150	MPa
Tensile strength Z	18.4	MPa



DISCLAIMER
The information contained herein may include typical properties of our products or their typical performances when used in certain typical applications. Actual properties of our products, in particular when used in conjunction with any third party material(s) or for any non-typical applications, may differ from typical properties.
It is the customer's responsibility to inspect and test our product(s) in order to satisfy itself as to the suitability of the product(s) for its and its customers particular purposes. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of all product(s) purchased from us.
Nothing herein is intended to be nor shall it constitute a warranty whatsoever, in particular, warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

CEAD B.V. is a technology supplier of 3D printing equipment with a focus on large scale thermoplastic composite 3D printing. CEAD is headquartered in Delft under the Chamber of Commerce number 64651126.

CEAD advises to use the basic range for internal tests, prototypes, non structural parts and specific moulds. For more advanced materials, CEAD advises to contact its partners for advanced thermoplastic composite materials.

Please contact us at info@ceadgroup.com or +31 (0) 15 737 01 83 to order more materials or to get in contact with our partners.



Composite Additive Manufacturing
www.CEADgroup.com
Turbineweg 18
2627BP, Delft
The Netherlands
Info@ceadgroup.com
+31(0) 15 737 01 83

Figure A II.1 Données constructeur des billes de PP-FV30% (CEAD)

ANNEXE III

COURBES DE TRACTIONS DES POLYMIÈRES VIEILLIS À 14 – 28 – 42 – 56 JOURS

Les différentes courbes de tractions pour les 4 polymères renforcés sont présentées à 14 jours (figure A III.1), 28 jours (figure A III.2), 42 jours (figure A III.3) et 56 jours (figure A III.4) de vieillissement accéléré en chambre UV. Sur chaque graphique, à titre de comparaison, les courbes à 0 jour sont présentées en fond à très basse opacité.

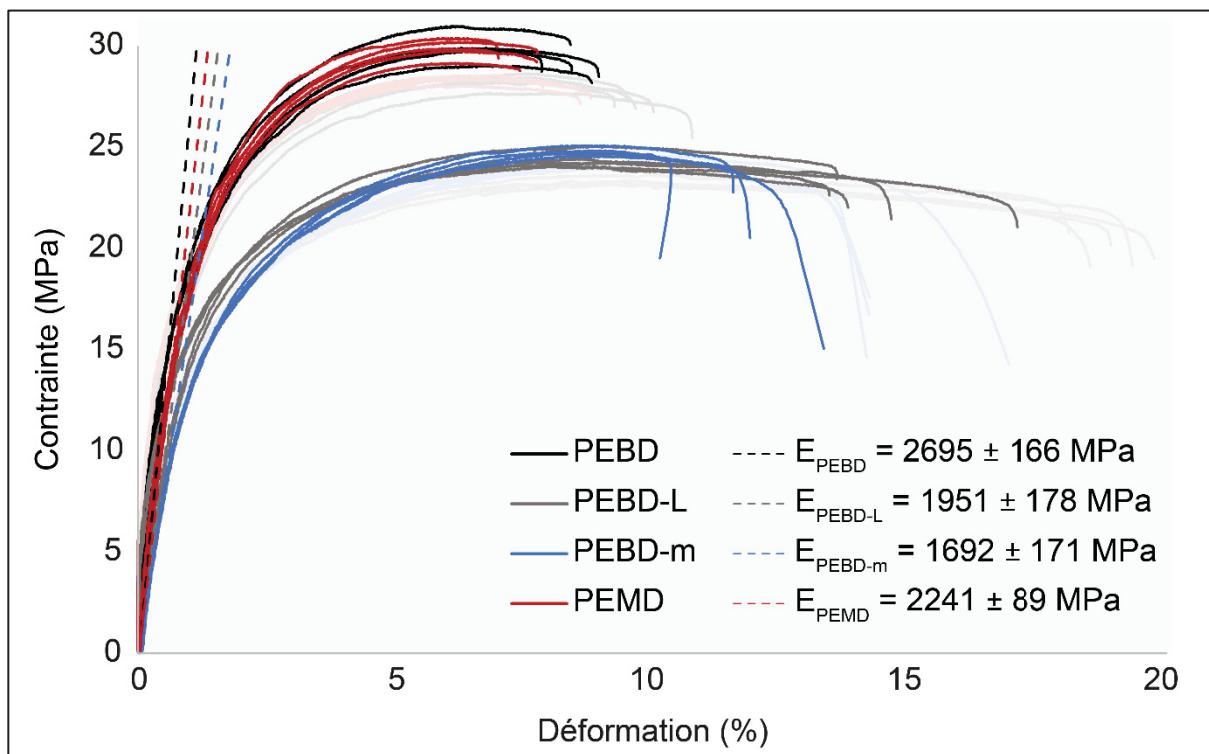


Figure A III.1 Courbes de traction contrainte-déformation des polymères renforcés à 14 jours de vieillissement accéléré.

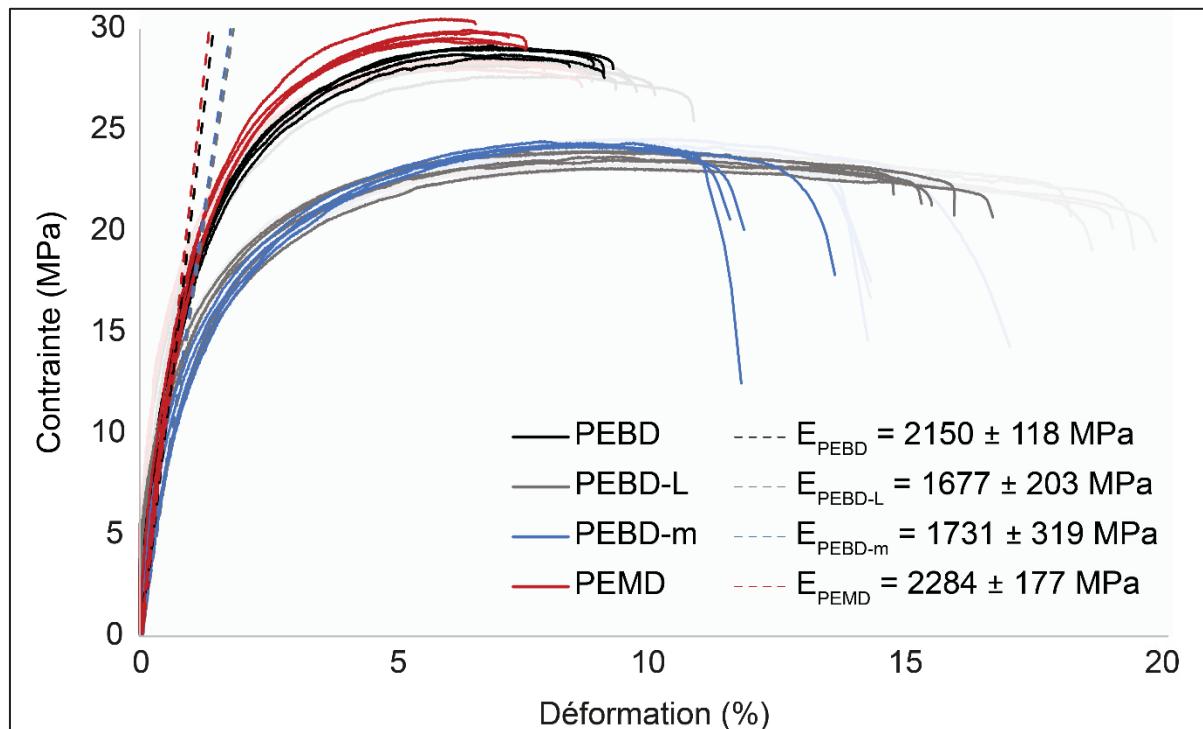


Figure A III.2 Courbes de traction contrainte-déformation des polymères renforcés à 28 jours de vieillissement accéléré.

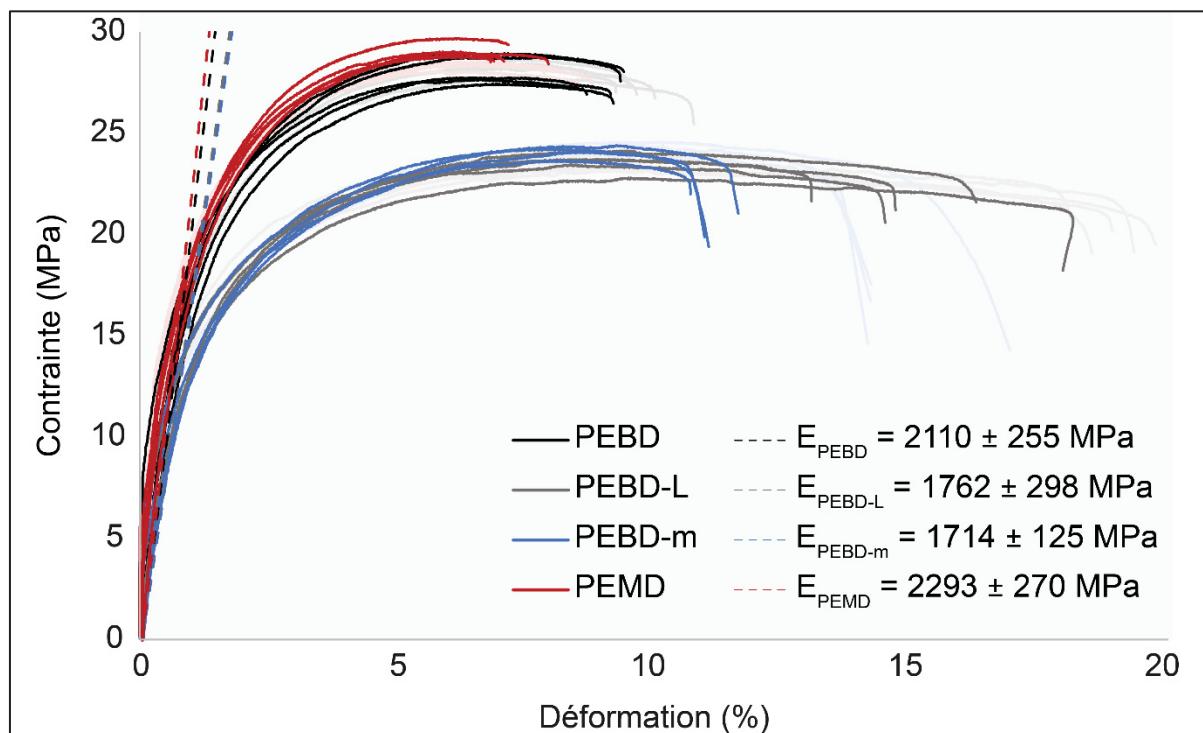


Figure A III.3 Courbes de traction contrainte-déformation des polymères renforcés à 42 jours de vieillissement accéléré.

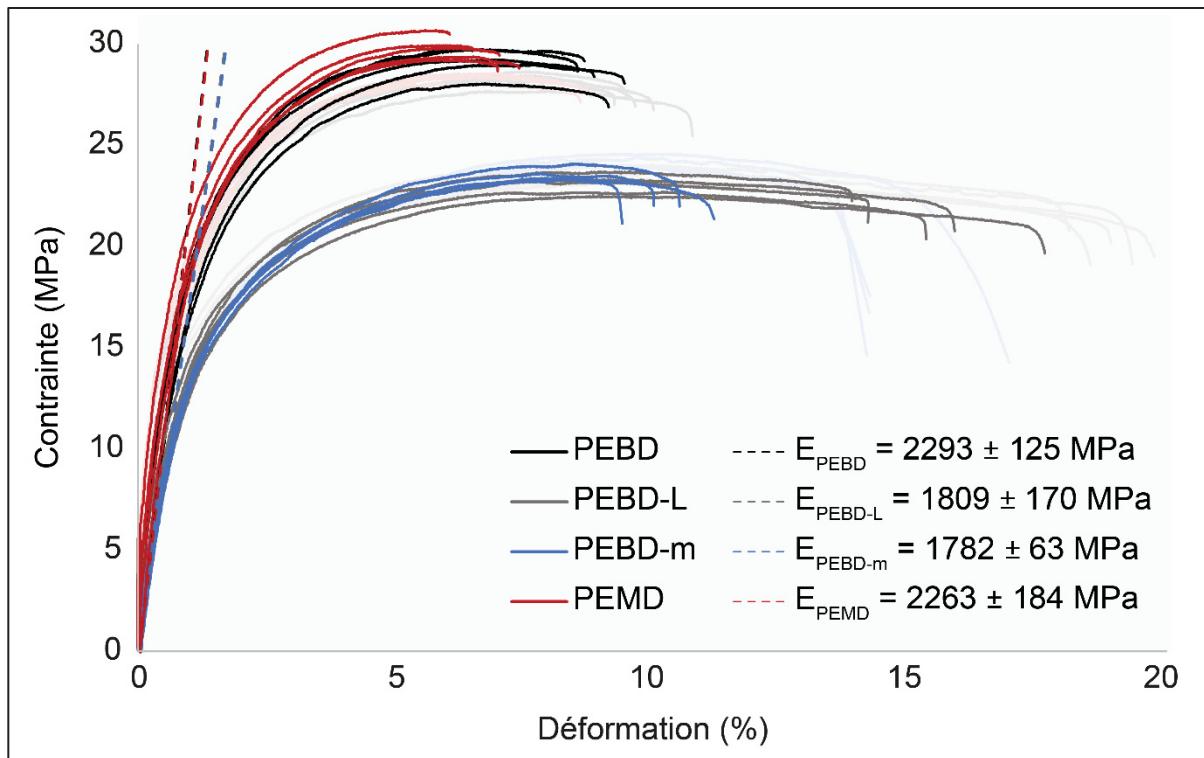


Figure A III.4 Courbes de traction contrainte-déformation des polymères renforcés à 56 jours de vieillissement accéléré.

ANNEXE IV

FICHES TECHNIQUES SYNTHÈSES DES POLYMÈRES RENFORCÉS

Les tableaux A IV.1 et A IV.3 présentent, respectivement, les données obtenues lors des essais pour les matériaux polymères recyclés bruts (PEBD, PEBD-L, PEBD-m, PEMD et PP-FV30%) ainsi que les renforcés, PEBD, PEBD-L, PEBD-m et PEMD chargés en PP-FV30%.

Tableau A IV.1 Synthèse des caractéristiques pour les matériaux bruts et le PP-FV30%

Détail test	Unité	A - PEBD	B - PEBD-L	C - PEBD-m	D - PEMD	E - PP-FV30%
Densité par Archimète	g/cm ³	0.883 ± 0.013	0.908 ± 0.004	0.857 ± 0.025	0.927 ± 0.005	1.12 (fiche matériau)
Température de fusion par DSC	°C	122.7 ± 0.1	122.1 ± 0.2	95.3 ± 0.2	125.1 ± 0.4	165
Viscosité Apparente à 200 s-1 par rhéomètre capillaire	Pa.s	953 ± 63	1112 ± 55	840 ± 5	769 ± 12	209.75
<i>ATG</i>						
Température de dégradation (à 97%)	°C	409 ± 4	363 ± 21	426 ± 2	433 ± 12	353 ± 5
Résidus	% masse	3.3 ± 0.4	4.45 ± 0.7	0.19 ± 0.03	1.54 ± 0.02	30.35 ± 0.52

Les lectures permettent de comparer et valider les résultats obtenus. Il vient alors le tableau A IV.2.

Tableau A IV.2 Donnée de densité, température de fusion et de dégradation. (Raheem, 1999)
(Mark, 2006)

Tableau A IV.3 Synthèse des caractéristiques pour les matériaux renforcés

Donnée	PEBD	PEBD-L	PEBD-L-m	PEMD	PP	PP-FV40%
Densité (g/cm ³)	0.910 – 0.935 0.910 – 0.925	0.912 – 0.930 0.918 – 0.935	0.886 – 0.940 -	- 0.926 – 0.940	0.90 – 0.91 0.85 – 0.92	- 1.22 – 1.23
Température de fusion (°C)	105 – 115 -	105 – 110 -	90 – 123 -	- -	- 175 – 230	
Température de dégradation (°C)	>360	>360	>360	-	-	>360

Détail test	Unité	A' - PEBD + PP-FV30%	B' - PEBD-L + PP-FV30%	C' - PEBD - m + PP-FV30%	D' - PEMD + PP-FV30%
Densité par Pycnomètre	g/cm ³	0.99 ± 0.001	0.932 ± 0.001	0.977 ± 0.001	0.981 ± 0.001
Viscosité Apparente à 200 s ⁻¹ par rhéomètre capillaire	Pa.s	204 ± 6	317 ± 62	289 ± 31	287 ± 6
Données thermiques					
Conductivité thermique	W/m/K	0.355 ± 0.004	0.349 ± 0.004	0.355 ± 0.003	0.368 ± 0.004
Effusivité thermique	J/K/m ² /(s ^{1/2})	691 ± 4	685 ± 4	691 ± 4	706 ± 4
Essai d'impact IZOD					
Energie de rupture	Energie (J)	0.202 ± 0.011	0.208 ± 0.011	0.5 ± 0.0374	0.128 ± 0.0045
Angle pendule	°	136 ± 1	136 ± 1	121 ± 1	140 ± 0
-	J.m ⁻¹	65.76 ± 3.61	67.72 ± 3.59	162.82 ± 12.19	41.64 ± 1.48
Essai de traction					
smax	MPa	28.2 ± 0.4	23.4 ± 0.4	24.2 ± 0.3	28.3 ± 0.2
srupture	MPa	26.6 ± 0.7	19.7 ± 0.7	15.7 ± 1.6	27.6 ± 0.4
Allongement	%	10.55 ± 0.64	20.11 ± 0.85	19.6 ± 2.12	8.87 ± 0.64
E	MPa	2633 ± 154	1774 ± 99	1754 ± 474	2463 ± 502
Re	MPa	10.1 ± 0.4	10.5 ± 0.3	9.5 ± 2	12.2 ± 1.3
Re0.2%	Mpa	8.1 ± 1.5	6.5 ± 1.7	5.6 ± 1.5	8.4 ± 2
Essai de flexion					
Contrainte max à 5%	MPa	41.3 ± 2.5	34.3 ± 1.9	33.4 ± 2.2	42.9 ± 2
Lim Elasticité en Flexion	MPa	17.6 ± 1.9	15.4 ± 2.5	13.4 ± 1.4	22.2 ± 1.9
Module d'élasticité tangent	MPa	1711 ± 142	1382 ± 111	1204 ± 91	1623 ± 149

D'après les lectures, il est aussi possible de comparer les résultats avec des matériaux similaires aux polymères renforcés étudiés. Pour l'essai de conductivité thermique, le PEBD, PEMD, PP et le PP-FV40% ont, respectivement, 0.33, 0.42, 0.12 et 0.37 W.m⁻¹.K⁻¹ (Mark, 2006). Le PEBD-L-M présente une valeur comprise entre 0.12 et 0.22 W.m⁻¹.K⁻¹ (Raheem, 1999). Dans le cas des essais d'impact IZOD, les polymères ne présentent pas de rupture lors du choc et absorbent donc toute l'énergie lorsqu'ils sont sous forme brute. Ceci est valable pour le PEBD, PEBD-L et le PEBD-L-M (Raheem, 1999). Cependant, le PE-FV10%, PE-FV30%, PP-FV10%, PP-FV20% et PP-FV30% présentent, respectivement, des résultats de 75, 91, 43, 59, 69 J.m⁻¹ (Mark, 2006). Pour l'essai de traction, le tableau A IV.4 présente les résultats pour les déclinaisons de matériaux issus des lectures.

Tableau A IV.4 Données de traction pour les déclinaisons de PE, bruts et renforcés.
 (Raheem, 1999) (Mark, 2006) (Rosato et al., 2004)

Donnée		σ_{\max}	σ_{rupture}	Allongement	E	Re
Unité		MPa	MPa	%	MPa	MPa
PE	BD	9 – 15	-	100 - 800 200 – 900	102 – 310 140 - 300	6.2 – 11.5
	BD-L	9 – 20	-	100 - 200	137 – 520	6.2 – 11.5
	BD-L-m	30	-	12	-	-
	MD	13 – 34	-	-	-	-
	FV10%	36	-	4	2500	-
	FV30%	59	-	3	5000	-
PP	-	-	30 – 40	100 – 600	1100 – 2000	-
	FV10%	-	43	4	2500	-
	FV20%	-	45	3	3700	-
	FV30%	-	47	2	4400	-
	FV40%	-	60 – 110	1.5 – 4	6800 – 7200	-

Enfin, pour l'essai de flexion, les lectures donnent, uniquement le module d'élasticité tangent des polymères bruts : 240 – 330 MPa pour le PE-BD, 235 – 800 MPa pour le PE-BD-L et 1230 MPa pour le PE-BD-L-m (Raheem, 1999). Quant aux polymères renforcés, le PE-FV10% et PE-FV30% ont, respectivement, une limite d'élasticité en flexion de 46 et 89 MPa, ainsi qu'un module d'élasticité tangent de 2500 et 4900 MPa. De même pour les PP-FV 10/20/30%, qui présentent chacun une limite d'élasticité de 54/57/63 MPa et des modules d'élasticité tangents de 2400/3600/4300 MPa.

ANNEXE V

DÉTAIL DES CALCULS DE DIMENSIONNEMENT AVEC L'HYPOTHÈSE DE SOLLICITATION UNIQUE EN TRACTION/COMPRESSION DES PIÈCES DE STRUCTURE

Dans le but d'avoir un ordre d'idée des dimensions de sections des structures portantes en polymère, des calculs ont été menés. L'hypothèse de simplification était la suivante : la seule sollicitation considérée est la traction/compression. Afin de déterminer donc les sections, les caractéristiques de matériaux utilisés sont celles obtenues grâce aux résultats de ce projet et à la littérature pour l'aluminium (Tolephih et al., 2014) et l'acier galvanisé (Kamal et al., 2013), couramment utilisé pour ce type d'application en raison de ses performances mécaniques, sa résistance à l'oxydation, sa faible densité ainsi que son faible coût. Le tableau A V.1 présente les résistances mécaniques et élastiques de ces matériaux :

Tableau A V.1 Résistance maximale en traction (Rm) et Résistance élastique (Re) des matériaux d'étude pour le dimensionnement de structure

	Rm (MPa)	Re (MPa)
<i>Aluminium AA2017 T4</i>	425	275
<i>Acier galvanisé</i>	400	300
<i>PE</i>	30	10

La principale équation utilisée, qui est intéressante pour le dimensionnement, est celle qui relie, dans le cadre d'une sollicitation en traction, la force appliquée (N), la dimension de la section (m^2) et la contrainte, en (Pa) :

$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ avec } S = \pi r^2 \text{ où } r \text{ est le rayon (m)}$$

Les sections utilisées sont habituellement creuses pour les structures actuelles en métal. Cependant, pour comparer les dimensions, les métaux seront en section creuse et les PE seront étudiés en section pleine et en section creuse pour observer la différence de capacité portante. Le coefficient, noté k, est le rapport entre les dimensions des rayons extérieur (R_{ext}) et intérieur (R_{int}) où $R_{int} = k \times R_{ext}$.

Ici, de manière arbitraire, $k = 0.85$.

Le tableau A V.2 donne alors les dimensions en fonction des critères de contraintes R_m et R_e pour les 4 différents types de section : Aluminium section creuse, Acier galvanisé section creuse, PE section creuse et PE section pleine. Comme évoqué dans la conclusion de cette étude, les dimensions courantes sont de 1 et 2.5 pouces. C'est ainsi qu'un deuxième tableau présente les charges maximales admissibles en kilogramme pour la dimension définie. Les cases en surbrillance verte présentent les rayons inférieurs ou égaux à 12,5 mm, soit le rayon d'une section d'un pouce. Il est alors possible de lire et comparer les charges admissibles pour cette dimension.

Tableau A V.2 Dimensionnement du rayon minimal de section en fonction de la charge pour une contrainte maximale donnée pour l'aluminium, l'acier galvanisé et le PE

Sollicitation		Rayon minimum (mm)							
		Rm				Re			
Kg	F (N)	Aluminium	Acier galvanisé	PE creux	PE plein	Aluminium	Acier galvanisé	PE creux	PE plein
0.1	1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2
0.2	2	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.5	0.3
0.4	4	0.1	0.1	0.4	0.2	0.1	0.1	0.7	0.4
0.8	8	0.1	0.2	0.6	0.3	0.2	0.2	1.0	0.5
1.6	16	0.2	0.2	0.8	0.4	0.3	0.2	1.4	0.7
3.3	32	0.3	0.3	1.1	0.6	0.4	0.3	1.9	1.0
6.5	64	0.4	0.4	1.6	0.8	0.5	0.5	2.7	1.4
13	128	0.6	0.6	2.2	1.2	0.7	0.7	3.8	2.0
26	256	0.8	0.9	3.1	1.6	1.0	1.0	5.4	2.9
52	512	1.2	1.2	4.4	2.3	1.5	1.4	7.7	4.0
104	1024	1.7	1.7	6.3	3.3	2.1	2.0	10.8	5.7
209	2048	2.4	2.4	8.8	4.7	2.9	2.8	15.3	8.1
418	4096	3.3	3.4	12.5	6.6	4.1	4.0	21.7	11.4
835	8192	4.7	4.8	17.7	9.3	5.8	5.6	30.7	16.1
1670	16384	6.6	6.9	25.0	13.2	8.3	7.9	43.4	22.8
3340	32768	9.4	9.7	35.4	18.6	11.7	11.2	61.3	32.3
6681	65536	13.3	13.7	50.1	26.4	16.5	15.8	86.7	45.7
13361	131072	18.8	19.4	70.8	37.3	23.4	22.4	122.6	64.6
26722	262144	26.6	27.4	100.1	52.7	33.1	31.7	173.4	91.3
53444	524288	37.6	38.8	141.6	74.6	46.8	44.8	245.2	129.2
106888	1048576	53.2	54.8	200.2	105.5	66.1	63.3	346.8	182.7

Afin d'affiner la précision sur la charge maximale admissible pour une section donnée, cette fois c'est la dimension du rayon qui est renseignée pour connaître la limite de surcharge. Le Tableau A V.3 présente les résultats obtenus pour des rayons de 12.5 et 23.5 mm, correspondant à 1 et 2.5 pouces de diamètre.

Tableau A V.3 Charge maximale admissible pour une section donnée suivant une contrainte maximale Rm ou Re

Rayon (mm)	Charge maximale en Kg pour Rm				Charge maximale en Kg pour Re			
	Aluminium	Acier galvanisé	PE creux	PE plein	Aluminium	Acier galvanisé	PE creux	PE plein
12.5	5901	5554	417	1501	3819	4166	139	500
23.5	20858	19631	1472	5306	13496	14723	491	1769

Enfin, il est possible de déterminer des rapports de dimensionnement en fonction des contraintes et des matériaux pour cette modélisation simplifiée. Il suffit de faire le rapport, pour une charge donnée, du rayon obtenu pour un matériau, sur un autre. Le Tableau A V.4 donne alors ces différents rapports. Pour illustrer un résultat, dans le cas d'une référence en acier galvanisé, il faudrait avoir un rayon de section pour une structure en polymère pleine d'au moins 2.89 fois plus grand que celle de référence.

Tableau V.4 Rapport de dimensionnement entre métaux et PE avec Re et Rm comme critère de contrainte maximale admissible

Rapport de dimensionnement à Rm Re			
Aluminium / PE creux	3.76	5.24	
Aluminium / PE plein	1.98	2.76	
Acier Galvanisé / PE creux	3.65	5.48	
Acier Galvanisé / PE plein	1.92	2.89	

Ces résultats ne sont qu'une modélisation très simplifiée de la réalité, occultant différents paramètres extérieurs et sollicitations. Une étude numérique approfondie pourrait mieux permettre ce dimensionnement. Cependant, cela permet déjà, avec ce simple cas de figure, sous l'hypothèse unique de la traction/compression, de montrer la différence notable de dimension

nécessaire pour obtenir une section de structure portante pouvant supporter une charge équivalente à des métaux.

ANNEXE VI

ARTICLE MANUSCRIT 1 DU 15 MAI 2024

**École de technologie supérieure
Mai 2024, Montréal, Québec**

Enhanced Tensile Strength of Recycled Agricultural Polyethylene Plastics Reinforced with Fiber Glass for Structural Applications in Greenhouses

Lucas Ohmer,¹ Patrick. P. Brisebois,¹ and Claudiane Ouellet-Plamondon^{1}*

¹ Department of Construction engineering, École de technologie supérieure, 1100 Notre-Dame St. W., Montreal, QC, Canada, H3C 1K3

E-mail: Claudiane.Ouellet-Plamondon@etsmtl.ca

ORCID ID: 0000-0003-3795-4791

ABSTRACT

Polymer waste is prevalent in agriculture, yet the recycling of these materials into new applications remains underutilized. This is attributed to several factors, including the cost and complexity of recycling processes and, significantly, the uncertain mechanical properties of recycled polymers. In pursuit of sustainable materials for structural applications, particularly within a circular economy framework, four composite materials were developed. These composites employed polyethylene plastics (LDPE, LDPE-L, LDPE-M, and MDPE) sourced from local agricultural activities and post-industrial polypropylene reinforced with fiberglass (PP-FV30%). The mechanical properties of these plastics—including tensile, compressive, and flexural strength—were assessed before and after exposure to accelerated aging in an environmental chamber equipped with UV light (0.89 w/m² according to ASTM D4329-Cycle A) at 50°C. The findings revealed that the mechanical properties of the recycled composites remained robust, suitable for use in greenhouse structures, and showed improved tensile strength. Mechanical evaluations were conducted in accordance with ASTM standards D638 for tensile tests, D256 for impact resistance (Izod), and D790 for compression tests. Additional physico-chemical assessments included attenuated total reflectance spectroscopy (ATR-IR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), rheology, thermal and density measurements.

Keywords: Accelerated Aging, Tensile Strength, Mechanical Properties, Recycled Agricultural Polyethylene, Fiber-Reinforced Polypropylene, Structural Applications in Greenhouses.

1. Introduction

Quebec's agriculture is diverse, featuring prominent livestock farming and expanding plant cultivation, particularly through greenhouses, which have seen considerable growth. As of

2023, there are 624 greenhouse operators in the province, occupying 151 hectares and producing 5,800 metric tonnes of plastic waste annually (Government of Quebec, 2023, *Étude sur les Plastiques Agricoles*). From 2008 to 2015, greenhouse vegetable consumption surged by 60%, while field crop production declined by 21%, highlighting the increasing role of greenhouse farming within Quebec's agricultural landscape (MAPAQ, 2018). Greenhouse operations, though beneficial, demand substantial energy inputs, mainly for heating and lighting, emphasizing the need for sustainable greenhouse models within a circular economy to lessen environmental impacts (Producteurs en serre du Québec, 2019). A promising approach to mitigate these effects involves recycling plastics for agricultural uses, an abundant yet underutilized resource (Guertin & Lavallée, 2009). In Quebec, polyethylene (PE) makes up 80% of the polymers used in greenhouse activities (Recyc-Québec, 2019). A significant challenge in repurposing agricultural plastics lies in managing material properties across various scales. Understanding the unique behaviors of these viscoelastic materials, particularly when enhanced with fibers to create composites, is crucial for their potential structural applications (Wickramasinghe, Do, & Tran, 2020). However, prior usage and recycling processes can compromise or deteriorate the polymers, affecting their performance (Woern et al., 2018). While recycled polyethylene (PE) may exhibit improved tensile strength, albeit with reduced elongation, compared to the original material, a practical strategy to strengthening these recycled plastics include the use of additional reinforcements or blending them with other polymers (Mikula et al., 2021). Additionally, many agricultural plastics are used outdoors, significantly affecting their durability due to environmental factors such as solar radiation, humidity, and temperature (Wang et al., 2023). In a laboratory setting, this prolonged exposure is simulated using accelerated UV aging chambers. This exposure typically causes the random breaking of molecular chains through oxidation, a process detectable by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). This oxidation often results in the formation of new functional groups or a reduction in molecular mass, which correspondingly leads to diminish mechanical properties, deteriorated surface quality, and increased porosity of the material (Ainali, Bikaris, & Lambropoulou, 2021). Understanding manufacturing techniques for these recycled plastics such as additive or injection molding also reveals new challenges, including porosity and anisotropy in additive manufacturing (Tekinalp et al., 2014). Recycled materials are affected by their previous usage and the recycling process, which may introduce contaminants, leading to thermal instability, varied chain lengths, decreased molecular weight, altered viscosity, and structural alterations due to depolymerization or random scission (Mikula et al., 2021). The recycling of agricultural plastic waste into structural applications faces significant hurdles, despite advanced research in the area. Issues such as the absence of a large-scale implementation, a deficiency in building data modeling, and the life-cycle costs associated with construction and building projects (Pajonk, Prieto, Blum, & Knaack, 2022) inhibit its widespread adoption. Adopting a circular economy framework, it becomes evident that five key challenges obstruct the progress of additive manufacturing: technological, economic, social, organizational, and regulatory factors, which collectively cast doubt on the process's viability and acceptance in the construction industry (Garmulewicz, Holweg, Veldhuis, & Yang, 2018). Consequently, there is a pressing need to thoroughly characterize these materials to assess the lifespan and strength of the resultant products, potentially extending their use to various applications. Relevant standards and reports, such as ISO/ASTM DIS 52939 for construction additive manufacturing (ISO/ASTM International, 2023) and guidelines from the

Canadian Commission on Building and Fire Codes (1995) (Commission canadienne des codes du bâtiment et de prévention des incendies, 1996), should be considered, particularly for structural applications. However, specific guidelines for agricultural greenhouses, as distinct from other agricultural structures intended for human occupancy, are sparse; notably, these structures must withstand a minimum uniform snow surcharge of 0.7 kPa. This study aims to demonstrate that recycled materials can serve as sustainable construction materials within a circular economy, highlighting their potential utility and benefits.

2. Experimental section/methods

Materials: Recycled low-density polyethylene (LDPE) and linear low-density polyethylene (LDPE-L) pellets were provided by Modix Plastics (Lachute, Qc), while metallocene low-density polyethylene (LDPE-M) and medium density polyethylene (MDPE) flakes were provided by Environek (Ste-Marie, Qc). Pellets were used as received, while flakes were shredded using a rotary mill (C. W. Brabender Instruments, USA). Polypropylene with 30% glass fiber (PP-GF30%) was supplied by MCPP America (Bellevue, USA). Mixture and raw preparation extrusion is performed using the Rheomex OS PTW16 HAAKE (Thermo Fischer Scientific). Typically, 2 kg of shredded or granulated polymer is added to the extruder feeder. Extrusion was carried out at 210°C at speeds ranging from 5 to 100 rpm, depending on polymer viscosity, limited to a torque of 60 N.m. The extruded filament (diameter of 1 - 2 mm) was cooled in a water bath at room temperature and cut into pieces of 1 to 2 mm.

Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy (ATR-IR): ATR-IR spectra were recorded on a Nicolet 4700 spectrophotometer (Thermo Scientific) equipped with a diffuse reflection attachment to optimize the collection of scattered radiation from a solid sample. The spectra were recorded with 64 scans in the spectral window between 675 and 4000 cm⁻¹. Atmospheric (CO₂) and baseline corrections were automatically applied to the obtained spectra.

Thermogravimetric analysis (TGA): TGA measurements were carried out using a Pyris Diamond thermogravimeter (Perkin Elmer). Typically, 5 to 15 mg of polymer were loaded in a standard aluminum pan and degraded at a heating rate of 10°C/min from 40°C to 600°C under nitrogen.

Differential scanning calorimetry (DSC): DSC tests were performed on a DSC2500 calorimeter (TA Instruments). Typically, 5 mg to 10 mg of polymer were placed in a hermetically sealed aluminum pan. The heating and cooling rate used were 10°C/min for a double cycle from 40°C to 210°C. The first cycle was used to erase the material's thermal history. Once the cycle was completed, an isotherm at the temperature reached was given as a setpoint (40°C or 210°C).

Scanning electron microscopy (SEM) and energy X-ray dispersive spectroscopy (EDX): SEM and EDX analysis were performed on a Hitachi's TM3000 tabletop microscope coupled with an X-ray spectrometer for chemical analysis. Typically, plastic samples were calcinated at 900°C in a muffle furnace for 30 minutes under air, then the cooled residues were recovered and glued on conductive carbon tape prior analysis.

Rheology: Rheological data were acquired using a Instron SR20 rheometer. Typically, using a piston, the material was pushed into a chamber maintained at temperature (210°C), at the bottom of which is a capillary (length=40 mm and diameter d=1 mm). The shear rate was controlled to determine the material's apparent viscosity. It varies over the following range: 10, 30, 50, 70, 100, 200, 300, 500, 700 and 1000 s⁻¹. For each iteration, an apparent viscosity value was calculated, enabling a curve to be drawn and materials to be compared.

Raw materials density measurement: Density measurement of raw materials was performed with the installation of the Sartorius VF4601 density kit, assembled on the Sartorius SECURA324-1S balance. Typically, the solid plastic pellet sample was weighted twice, on the top plate W(a) and in the curved submerged basket W(fl). The density is given using the formula (1.1), assuming $\rho(a)=0.0012 \text{ g.cm}^{-3}$ (T=20°C and P=101.325 kPa) and r(fl) the density of the fluid at the measured temperature.

$$\rho = \frac{W(a) \times (r(fl) - \rho(a))}{W(a) - W(fl)} + \rho(a) \quad (1.1)$$

Composites density measurements: Density measurement of composites was performed using a AccuPyc II 1340 gas pycnometer (Micromeritics, USA). Typically, the solid plastic pellet sample was placed in a cylindrical chamber of known volume: 100 cm³ and density was calculated from pressure measurements.

Thermal conductivity: Data are obtained on a thermal conductivity instrument using the MTPS method (in accordance with ASTM D7984) on the Trident model (C-THERM). Typically, once calibration has been performed on a Pyrex sample with known properties, polymeric samples are deposited on the upper surface of the MTPS. These samples are disks with diameters of 30 mm < d < 50 mm. For each measurement, a layer of distilled water is placed between the polymer and the measuring device, and then entered the parameters for each test. For each test, three iterations are performed per sample and two tests per polymer type, giving a total of 6 values of thermal conductivity and effusivity per material. Thermal conductivity (λ) and effusivity (b) data are collected using C-TERM, and by knowing the density of these materials (ρ), it is possible to obtain their mass heat capacity, c in J.kg⁻¹.K⁻¹, using equation (1.2):

$$c = \frac{b^2}{\lambda \times \rho} \quad (1.2)$$

Mechanical tests: The equipment consists of a RF200 tensile testing machine and a DX200 extensometer (MTS System Corporation), as recommended in accordance with ASTM D638, D790, and D256. For the tensile tests (ASTM D638), the extensometer was attached to the thin section of the specimen using silicone pads, spaced 50 mm apart. Specimen elongation speed was set at 5 mm.min⁻¹. As for thermoformed tensile specimens, in line with the standard used, type II with WO = 19 mm, Wc = 12.8 mm, G = 50 mm, D = 120 mm, L = 119.2 mm and T = 3 mm. Typically, tensile tests data included stress (σ_{\max} in MPa), stress at break (σ_r in MPa), relative elongation (%), tensile modulus of elasticity or Young's modulus (E in MPa), elastic strength (R_e in MPa) and characteristic elastic strength at 0.2% ($R_{e0.2}$ in MPa). For the bending tests, the equipment used was the same as for the tensile tests, except for the jaws, which have

been replaced by a 3-point bending system with a roller radius of 5 mm and a length of 50 mm between the two lower rollers (W), in accordance with ASTM D790. The type of specimen used was that specified for thermoformed materials, with dimensions $l = 12.7$ mm, $e = 3.2$ mm and $L = 127$ mm. IZOD impact tests were performed in accordance with ASTM D256. The notch was performed using a motorized notch cutter (International Equipment). Following impact, the machine provides data on specimen fractures: energy, final pendulum angles, etc.

Accelerated aging: Accelerated weathering was carried out using a QUV accelerated weathering testing chamber. The tests were carried out at 50°C using UV lamps at power of 0.89 w/m² for a period of 56 days according to ASTM D4329 standard (Cycle A). Typically, a total of 80 specimens were placed in the chamber for aging and tensile tests were performed on 5 replicated at different intervals (14, 28, 42 and 56 days) on all composites (4).

Statistical analysis: The data are presented as the means \pm standard deviation (SD) of two independent replicates or more. All results presented in tables were subjected to ANOVA or a *t*-test. Individual means were compared for the identification of significant differences at $p < 0.05$. Errors bars on the graph were generated using 2SD.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of the raw materials

Mixtures, in equal proportions, are made with the four recycled agricultural polymers and the glass-fiber-filled polymer. Here is the nomenclature used for the raw/initial material, figure A VI.1.

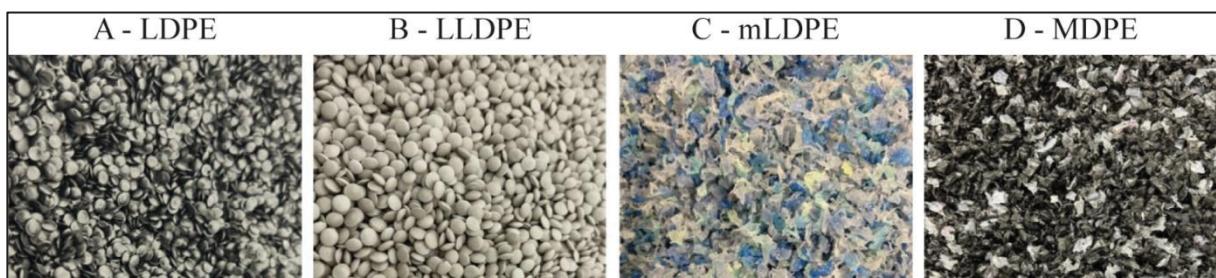


Figure A VI.1: Raw recycled polymers

The properties of glass fiber in the last initial polymer, PP-GF30%, were analyzed using a scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). This resulted in an average length of 0.83 ± 0.64 mm (106 measurements) and a width of 0.014 ± 0.002 mm (11 measurements). It should be noted that the samples used, illustrated in Figure A VI.2, to obtain these images have not undergone reformulation by the extrusion and shredding process, which could have an impact on fiber lengths. As for its composition, thanks to EDX acquisition, we can see its various components, in order of concentration: Silicon, Oxygen, Aluminum and Calcium.

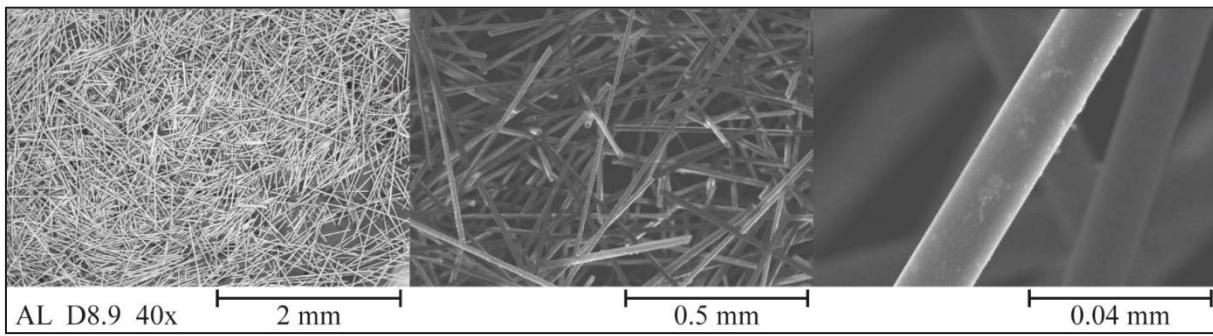


Figure A VI.2: Scanning electron microscope photographs of glass fibers.

Density tests results carried out with Archimede's balance are synthetized and compared with references in Table A VI.1. Moreover, PP-GF30% technical data sheet (CEAD) is given a 1.12 g.cm^{-3} density result. Only LDPE-m is slightly below the density ranges indicated for LDPE-L-m, which does not invalidate the result. Rather, the slight variations confirm that these recycled materials have the same characteristics.

Table A VI.1 : Raw polymer density (g/cm^3) - ¹(Raheem, 1999); ²(Mark, 2006)

Polymer	Project	Literature range
LDPE	0.883 ± 0.013	$0.910 - 0.935^1$ $0.910 - 0.925^2$
LLDPE	0.908 ± 0.004	$0.912 - 0.930^1$ $0.918 - 0.935^2$
mLDPE	0.857 ± 0.025	$0.886 - 0.940^1$ -
PEMD	0.927 ± 0.005	- $0.926 - 0.940^2$
PP	-	$0.90 - 0.91^1$ $0.85 - 0.92^2$

Melting temperature of raw materials, obtained with the DSC test, shown with literature common range in Table A VI.2. Figure A VI.3 presents the raw materials DSC curves and shows, by their saccadic rise, presence of impurities, due to the use of recycled polymers (Li, Zhou, Wang, He, & Yang, 2019). The DSC curves for LDPE, LLDPE and MDPE show two peaks during the first phase of material heating. This can be explained by the origin of these materials, with impurities in their composition. However, it is not possible to dissociate the pure material, not to mention the fact that it has undergone degradation due to use, one or more recycling cycles and several thermoforming cycles. According to the observations obtained, these data are therefore for comparison purposes, to give an idea of the melting range of the materials. It should be noted, however, that for PP, this corresponds to a temperature of 164°C , in the range $120^\circ\text{C} < T < 176^\circ\text{C}$.

Table A VI.2: Raw polymer melting temperature compared with literature common range (°C)
¹(Wypych, 2022)

Polymer	Project	Literature range ¹
LDPE	127.7 ± 0.1	105 – 115
LLDPE	122.1 ± 0.2	120 – 136
mLDPE	95.3 ± 0.2	90 – 123
PEMD	125.1 ± 0.4	–
PP	164	120 – 176

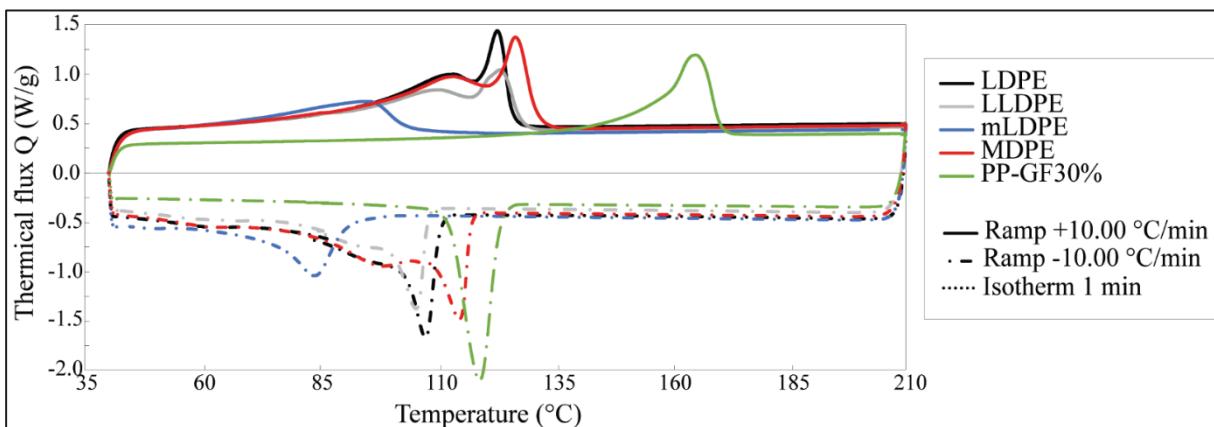
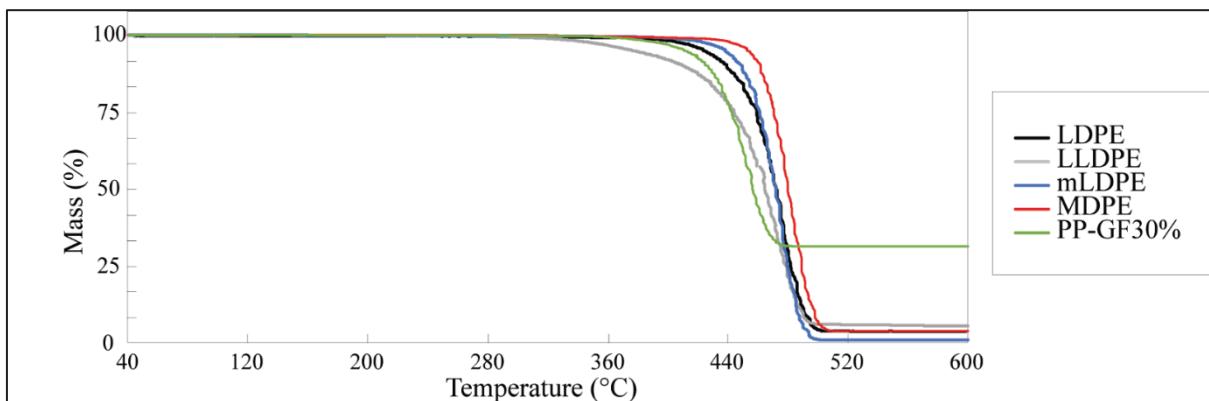


Figure A VI.3: Raw materials DSC curves

During the TGA test, the polymer degrades to release gases such as reconstituted volatile hydrocarbons (Tsuchiya & Sumi, 1968), corresponding to the observed mass loss. For LDPE, the TGA graph, figure A VI.4, shows a decomposition plateau starting at (409 ± 4) °C and ending at 500°C. For LLDPE, mLDPE and MDPE, the plateau lies between $((363 \pm 21) – 495)$ °C, $((426 \pm 2) – 505)$ °C et $((433 \pm 12) – 510)$ °C, respectively. Residue percentages for LDPE, LLDPE, mLDPE and MDPE $(3.3 \pm 0.4)\%$, $(4.45 \pm 0.7)\%$, $(0.19 \pm 0.03)\%$ et $(1.54 \pm 0.02)\%$. By way of comparison, for LDPE, LLDPE, m-LDPE and PP raw materials, their integrity is guaranteed up to temperatures of 360°C, 360°C, 360°C and 300°C respectively (Mark, 2006). PP-GF30% has been analysed too and results show that a decomposition plateau starting at (353 ± 5) °C and ending at 480°C. Due to the presence of glass fiber, residue percentages is about $(30.5 \pm 0.52)\%$ as it has not been melted down at 600°C. However, by way of comparison, for raw materials made of LDPE, LLDPE, mLDPE and PP, their integrity is guaranteed up to temperatures of 360°C, 360°C, 360°C and 300°C respectively (Mark, 2006). It goes without saying that all the polymers studied have degradation temperatures well above their melting point, guaranteeing the stability and integrity of the material used for shaping and manufacturing. Furthermore, in the desired application of these materials and in view of the results, it is then pertinent to check the types of residues remaining to determine their toxicity or potential impact on the integrity of the material. EDX testing is used to verify this.

Figure A VI.4: Raw polymers TGA curves



The Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectrum, figure A VI.5, shows the elongation bands characteristic of PE (see black arrows) (Silverstein & Webster, 1998). PE has intense elongation bands associated with methylene (CH_2) and methyl (CH_3) functions at 719 cm^{-1} (doublet (d), ρ CH_2 - rocking), at 1378 cm^{-1} (singlet (s), δ_s CH_3 - symmetrical bending), at 1464 cm^{-1} ((s), δ_{as} CH_3 - asymmetrical bending), at 1468 cm^{-1} ((s), δ_s CH_2), at 2848 cm^{-1} ((s), ν_s CH_2 - symmetrical stretching), at 2898 cm^{-1} ((s), ν_s CH_3), at 2916 cm^{-1} ((s), ν_{as} CH_2 - asymmetrical stretching) and at 2956 cm^{-1} ((s), ν_{as} CH_3). Also, Figure 1 (b) shows the characteristic elongation bands of the isopropyl and/or t-butyl geminal dimethylene (C-H) group (see green arrows), the cyclic or strained methylene group (see blue arrows) and a monosubstituted Alkyne (see red arrows) for the linear-type LDPE polymer (Silverstein & Webster, 1998). The signal from the geminal dimethylene group is characterized by a doublet at 1366 cm^{-1} and 1389 cm^{-1} as well as a singlet at 925 cm^{-1} , typically associated with the configuration of two methyl groups attached to the same carbon as found for isopropyl and/or t-butyl functions. The signal at 1741 cm^{-1} is characteristic of exo-cyclic alkene functions, while the signal at 2989 cm^{-1} is characteristic of stretched CH_2 and CH groups, as found in a cycloalkane. Finally, the planar rotational vibration of a monosubstituted alkyne exhibits a characteristic band between 610 and 700 cm^{-1} . Moreover, the first harmonic of this vibration creates a signal at 1231 cm^{-1} .

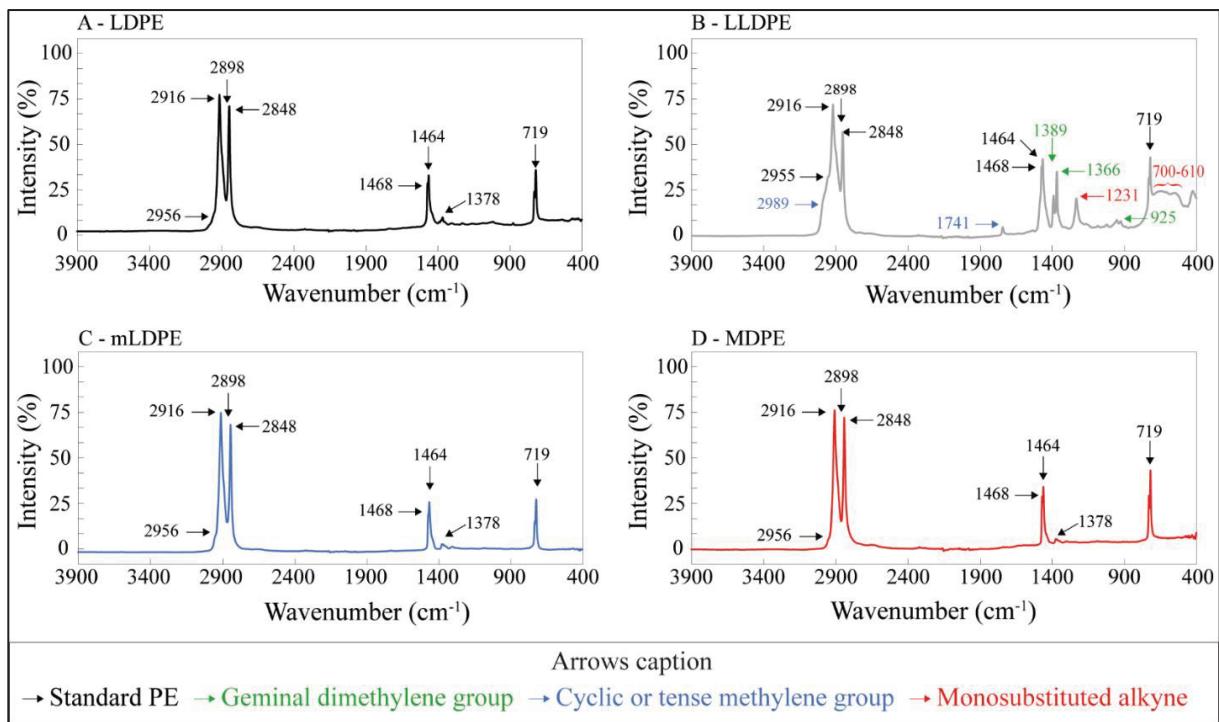


Figure A VI.5: FITR data of raw polymers

Table A VI.3 shows the apparent viscosity results for the four raw polymers. Each measurement was made twice to ensure repeatability. The viscosity of LPDE, LLDPE and mLDPE show a tendency to vary, while maintaining their relative position to each other, see figure 10. However, PEMD (d) shows a clear variation between its viscosity at low and high shear rates. This then reverses its relative position to the other materials studied. For comparison, at a shear rate of 200 s^{-1} , the apparent viscosities η_{app} are $953 \pm 63\text{ Pa.s}$, $1112 \pm 55\text{ Pa.s}$, $840 \pm 5\text{ Pa.s}$ and $769 \pm 12\text{ Pa.s}$, respectively for LDPE-L, LDPE, LDPE-m and MDPE. The main comment, which ties in with an observation made during testing, concerns the results obtained at very low shear rates, generally 10 s^{-1} . Indeed, due to the piston set-up and the thermal inertia of the material, initial measurements could take up to several tens of minutes to stabilize and become consistent. Values become more reliable after 30 s^{-1} .

To determine impurities or toxicities, as well as chemical elements that may be involved in oxidation reactions, an EDX test is carried out on the raw materials listed in Table A VI.4. No toxic elements were found. However, it should be noted that in LDPE-m, the high presence of the element Fe clearly shows the effect of the metallocene catalyst. Furthermore, according to two studies by (García-Montelongo, Martínez-de La Cruz, Vázquez-Rodríguez, & Torres-Martínez, 2014) and (Gómez-Méndez et al., 2021), on the impact of TiO₂, respectively, on PP and LDPE in the process of exposure to UV and irradiation. The result is that material properties change much more rapidly with the presence of this group, in proportion to the mass percentage, altering its opacity, mechanical characteristics and, consequently, its molecular structure.

Table A VI.3: Apparent viscosity measurement of raw polymers

<i>SR_{app}</i> (s⁻¹)	A – PEBD	B – PEBD-L	C – PEBD-m	D – PEMD
	η_{app} (Pa.s)	η_{app} (Pa.s)	η_{app} (Pa.s)	η_{app} (Pa.s)
10	3381 ± 899	2299 ± 874	1689 ± 214	3695 ± 440
30	2407 ± 449	1838 ± 371	1557 ± 12	2083 + 63
50	2038 ± 289	1652 ± 245	1687 ± 25	1635 ± 7
70	1809 ± 180	1474 ± 182	1250 ± 1	1374 ± 14
100	1560 ± 123	1293 ± 131	1107 ± 4	1150 ± 6
200	1112 ± 55	953 ± 63	840 ± 5	769 ± 12
300	886 ± 40	773 ± 40	702 ± 5	597 ± 9
500	657 ± 32	574 ± 29	542 ± 6	432 ± 3
700	584 ± 35	467 ± 18	450 ± 5	347 ± 2
1000	445	387 ± 21	361 ± 3	273 ± 3

Table A VI.4: Mass percentages (%) of raw polymers by EDX analysis

Élément	A - LDPE	B - LLDPE	C - mLDPE	D - MDPE
C	2.49 ± 0.97	2.94 ± 1.07	12.38 ± 1.63	5.98 ± 1.78
O	38.09 ± 0.42	44.20 ± 0.29	41.55 ± 1.55	41.35 ± 0.40
Na	1.43 ± 0.08	0.10 ± 0.01	4.64 ± 0.30	0.78 ± 0.07
Mg	1.97 ± 0.06	0.09 ± 0.02	0.84 ± 0.09	1.16 ± 0.07
Al	3.05 ± 0.11	1.39 ± 0.04	9.38 ± 2.18	2.06 ± 0.08
Si	8.18 ± 0.23	0.93 ± 0.08	21.78 ± 1.46	10.64 ± 0.03
P	0.22 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.31 ± 0.03	0.27 ± 0.17
S	0.87 ± 0.04	0.01	1.63 ± 0.07	0.27 ± 0.06
K	0.35 ± 0.01	0.08 ± 0.02	1.49 ± 0.17	0.43 ± 0.01
Ca	18.23 ± 0.25	0.38 ± 0.01	1.41 ± 0.14	2.80 ± 0.20
Ti	24.07 ± 0.56	49.63 ± 0.98	0.39 ± 0.03	32.08 ± 1.28
Cr	-	-	0.12 ± 0.01	0.07 ± 0.02
Fe	0.82 ± 0.04	0.19 ± 0.02	3.52 ± 0.56	1.54 ± 0.08
Cu	-	-	-	0.27
Zn	0.73	-	0.74 ± 0.06	0.49 ± 0.06

3.2 Characterization of the composites

Composite materials are made with an equal proportion of raw polymers and PP-GF30% composite. It gives four composite recycled polymers: A' – LDPE + PP-GF30%, B' – LLDPE + PP-GF30%, C' – mLDPE + PP-GF30% and D' – MDPE + PP-GF30%. Density tests were carried out using a micromeritics AccuPyc II 1340 reference gas pycnometer. The densities obtained for materials A', B', C' and D', respectively, were 0.9898 ± 0.0009 , 0.9316 ± 0.0008 , 0.9771 ± 0.0006 and 0.9806 ± 0.0011 g.cm⁻³.

To determine their different characteristics, a differential scanning calorimetry (DSC) test is carried out using the DSC 2500 from TA Instruments. For the raw materials, the melting temperature was (122.7 ± 0.1) °C for LPDE, (122.1 ± 0.2) °C for LLDPE, (95.3 ± 0.2) °C for m-LDPE, (125.1 ± 0.4) °C for PEMD and 164°C for PP. The resulting curves for the blends are superimposed on the curves for the raw polymers, as shown in figure A VI.6. It is impossible here to know the crystallization rate of the polymers, as the impurities present distort the shape of the curve, preventing calculations. As for comparisons with readings, only material A is above the range (105°C - 155°C) (Wypych, 2022).

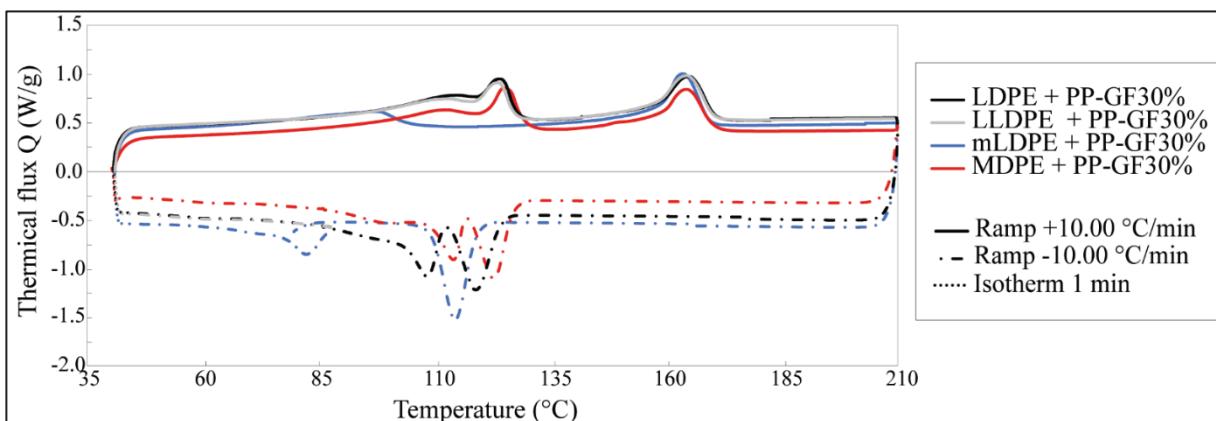


Figure A VI.6: Composites DSC curves

TGA test has been conducted to these four composite materials and it resulted in a superposition of raw materials and the PP-GF30% added, as it is showed figure A VI.7. Plateau of degradation temperature is starting – ending – and residue percentage are for A' – LDPE + PP-GF30%, B' – LLDPE + PP-GF30%, C' – mLDPE + PP-GF30% and D' – MDPE + PP-GF30%, respectively at 400°C – 500°C – 17%, 380°C – 495°C – 18%, 410°C – 500°C – 16% and 395 °C – 495°C – 17%.

Similar results were obtained for conductivity, effusivity, then thermal capacity with the densities data regrouped in the table A VI.5. LLDPE + PP-FV30%, has a lower average, which can be attributed to the linearity of the chains limiting energy propagation, unlike the branching of the other polymer chains, which also peripherally accelerates propagation. Although lower, the values remain of the same order of magnitude and close. Furthermore, PEMD+PP-FV30% thermal conductivity is clearly superior to the other three materials. Molecular density and molecular arrangement must play a major role in the results of these measurements. Indeed,

with higher density and chain branching, contact, and therefore conductivity, between two close molecules is easier in this material. As for the effusivity, which corresponds to the material's capacity for heat exchange with its environment, the same reasoning can be applied to polymers. To compare, lectures give some thermal conductivity results for raw polymers (LDPE, LDPE-L-m, PEMD, PP) and composites (PP-FV40%), shown in Table 6, which validate the value range of our materials.

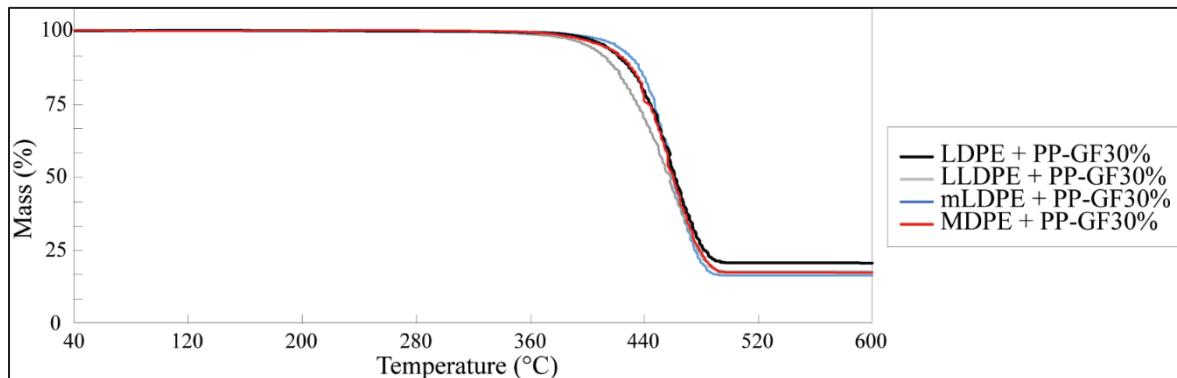


Figure 7: Composites TGA curves

Table A VI.5: Composite polymers thermal data

Unity	Conductivity (λ) $W.m^{-1}.K^{-1}$	Effusivity (b) $J.s^{-\frac{1}{2}}.K^{-1}.m^{-2}$	Volume density (ρ) $kg.m^{-3}$	Thermal capacity (c) $J.kg^{-1}.K^{-1}$
LDPE + PP-GF30%	0.355 ± 0.004	691 ± 4	883.2 ± 1.3	1524 ± 57
LLDPE + PP-GF30%	0.349 ± 0.004	685 ± 4	907.7 ± 0.4	1480 ± 56
mLDPE + PP-GF30%	0.355 ± 0.003	691 ± 4	857.4 ± 2.5	1570 ± 50
MDPE + PP-GF30%	0.368 ± 0.004	706 ± 4	927.1 ± 0.5	1458 ± 51

Table A VI.6: Thermal conductivity references ¹(Mark, 2006) ; ²(Raheem, 1999) ; ³(Rosato, Rosato, & Rosato, 2004)

Polymer	Thermal conductivity
LDPE	$0.3 - 0.34^1$
MLLDPE	$0.12 - 0.22^2$
MDPE	0.42^1
PP	0.12^1 $0.11 - 0.17^3$
PP-GF40%	0.37^1

Rheology results are shown figure A VI.8, comparing raw and composite materials, respectively solid and dotted lines. With the addition of the PP-GF30% composite blend, but especially the addition of fiber, the relative viscosity of the polymer decreases. When a very low shear rate is applied to low-density composite polymers, the behavior is poorly repeatable below a shear rate of 100 s^{-1} . Then, by way of comparison for a shear rate of 200 Pa.s^{-1} , Figure A VI.9 shows that mixing the composite with the materials gives a much lower viscosity, which fluidizes the material, for the temperature of 210°C .

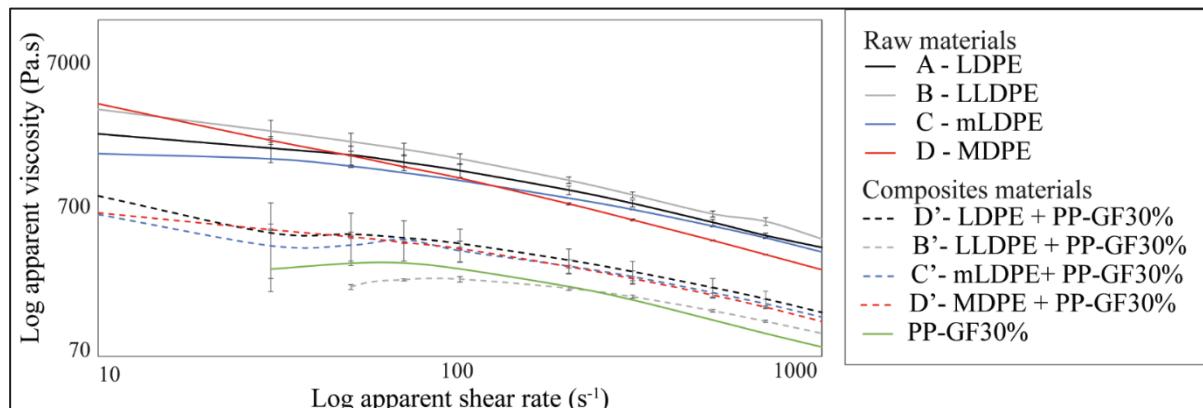


Figure A VI.8: Composite and raw polymers shear rate log curves

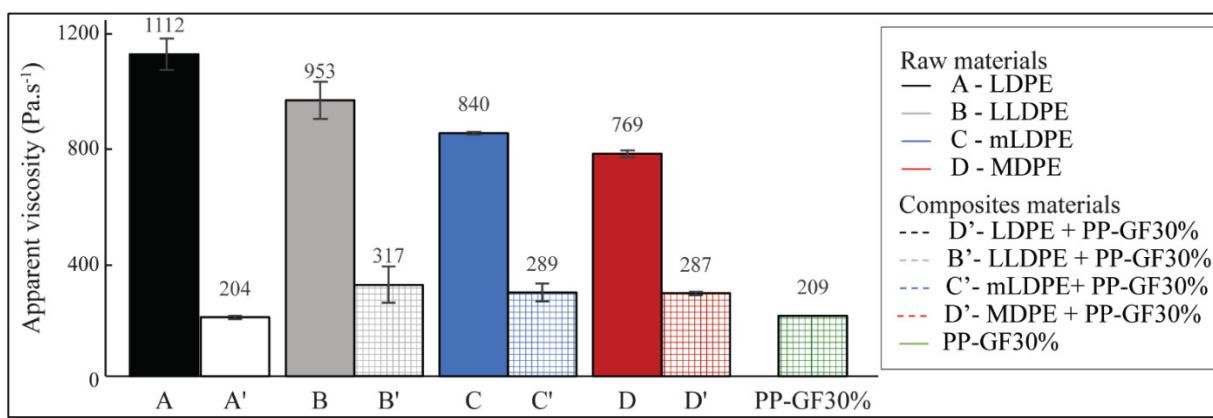


Figure A VI.9: Composite and raw polymers shear rate comparison at 200s^{-1}

To determine as many properties as possible of the polymers studied, three mechanical tests are carried out beforehand: a tensile test, in accordance with ASTM D638 (D20 Committee, 2022), a bending test, in accordance with ASTM D790 (D20 Committee, 2017) and an impact test, in accordance with IZOD ASTM D256 (D20 Committee, 2023). Composite samples were thermoformed by hot injection by Coalia company. Figure A VI.10 shows the tensile curves of these 4 composite materials. The materials can be grouped into two families. On the one hand, mLDPE and LLDPE both exhibit ductile behavior, with a high elongation before break of 20%, very similar Young's moduli of 1757 ± 474 and $1774 \pm 99 \text{ MPa}$ respectively, and maximum tensile strengths approaching 24 MPa. On the other hand, LDPE and MDPE are two comparatively more brittle materials, with relative elongations half as high, but with maximum

strengths of 28.2 ± 0.4 and 28.3 ± 0.2 MPa respectively. Young's moduli were also higher, at around 2,500 MPa. However, the elastic strength of the 4 materials is comparable, averaging 10%. During the tests, it was found that the specimens break sharply and do not behave like a highly elastic material that deforms greatly without breaking. This is illustrated by the curves obtained and is explained by the presence of fibers within the material. This was not always the case with mLDPE, whose fibers were still bonded at the end of the test, after breakage.

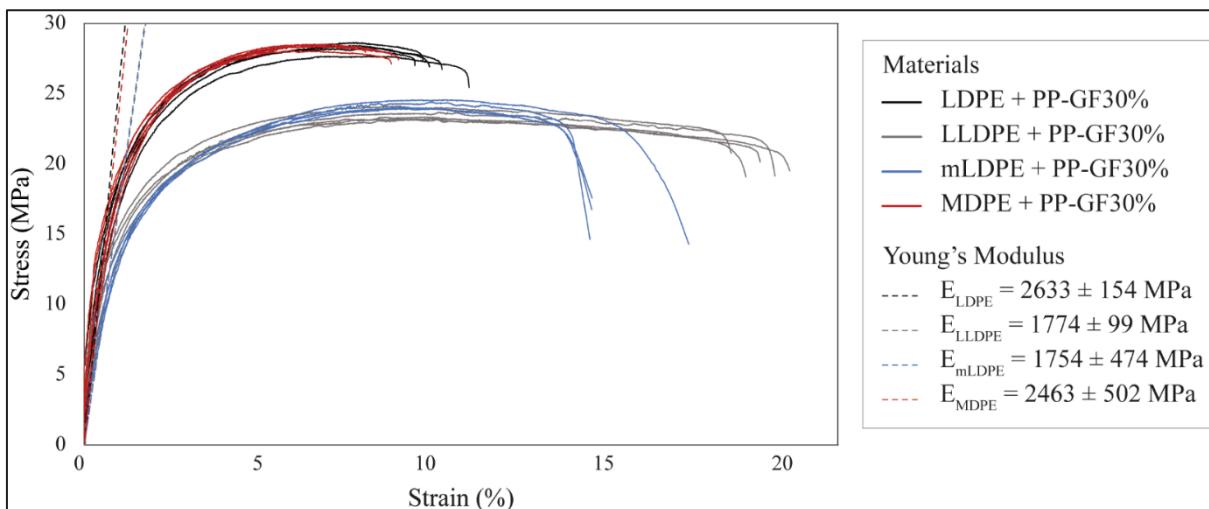


Figure A VI.10: Composites Tensile curves at 0 day

The results of these tensile data are shown in Figure A VI.11, where the values obtained are grouped and compared. The behavior of raw materials and composites is very different. Thanks to the data obtained from the readings, specific to the polymers used in this project, there is a clear difference in mechanical behavior simply by adding fiber to the matrix. The raw polymer exhibits highly elastic behavior, a high modulus of elasticity and low tensile strength. The addition of a reinforcement limits the elastic behavior, by reducing it, and greatly improves resistance to tensile stress (Raheem, 1999), (Mark, 2006) and (Rosato et al., 2004).

For bending results, illustrated in the figure A VI.12, once again, LDPE + PP-GF30% and MDPE + PP-GF30% have better characteristics than the other 2 materials. By way of comparison, for non-recycled polymer materials, the readings allow us to verify the results obtained (Raheem, 1999) and (Mark, 2006). For comparable values, there is a notable discrepancy. In fact, the modulus of elasticity obtained is well above the theoretical values for these types of material, even composites. The yield strength, meanwhile, is around half what it would appear to be. Specimen shaping and fiber arrangement in the matrix may therefore play a role, although this only occurs in bending. It should be noted that none of the specimens failed during these tests.

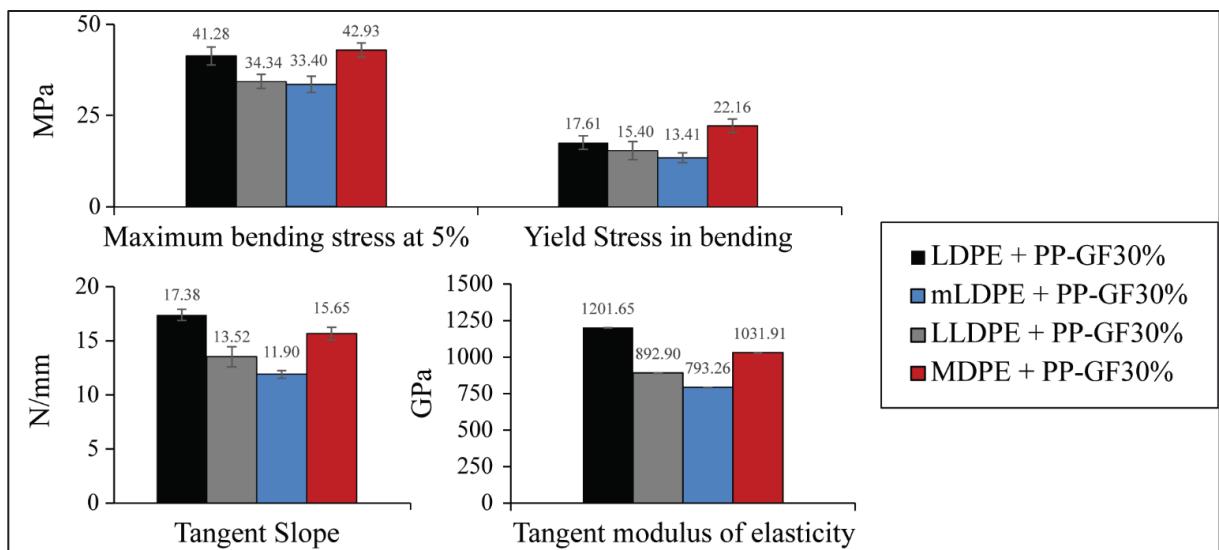


Figure A VI.11: Composites Tensile results

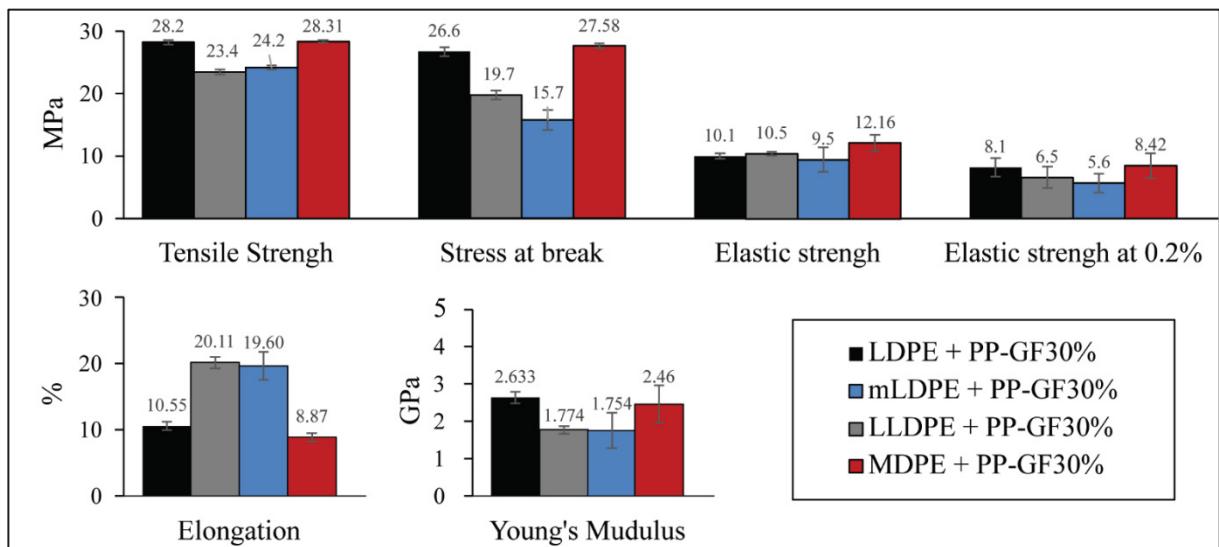


Figure A VI.12: Composites Bending result.

During the IZOD impact tests, the specimens broke sharply. There was a clear difference in performance for LDPE-m, with twice the strength of the other three composite materials studied (Table A VI.7).

Indeed, visually, the internal structure of the material after breakage resembles interwoven fibers, having the same effect as a net cushioning the fall of an object. The impact on the material is therefore reduced, and its resistance to impact increased. This is illustrated figure A VI.13, taken with an Olympus OMD-EM1 mark-ii camera - f22 - 35mm macro lens, which shows the same phenomenon observed on the tensile specimens after fracture: the 3 other materials have a much sharper fracture.

Table A VI.I7: Composites IZOD impact results

<i>Sample</i>	Breaking energy (J)	Pendulum angle (°)	J.m⁻¹
<i>A'</i> – LDPE + PP- FG30%	0.202 ± 0.011	136 ± 1	65.76 ± 3.62
<i>B'</i> – LLDPE + PP-FG30%	0.208 ± 0.011	136 ± 1	67.72 ± 3.56
<i>C'</i> – mLDPE + PP-FG30%	0.5 ± 0.037	121 ± 1	162.82 ± 12.19
<i>D'</i> – MDPE + PP- FG30%	0.128 ± 0.004	140 ± 0	41.64 ± 1.48

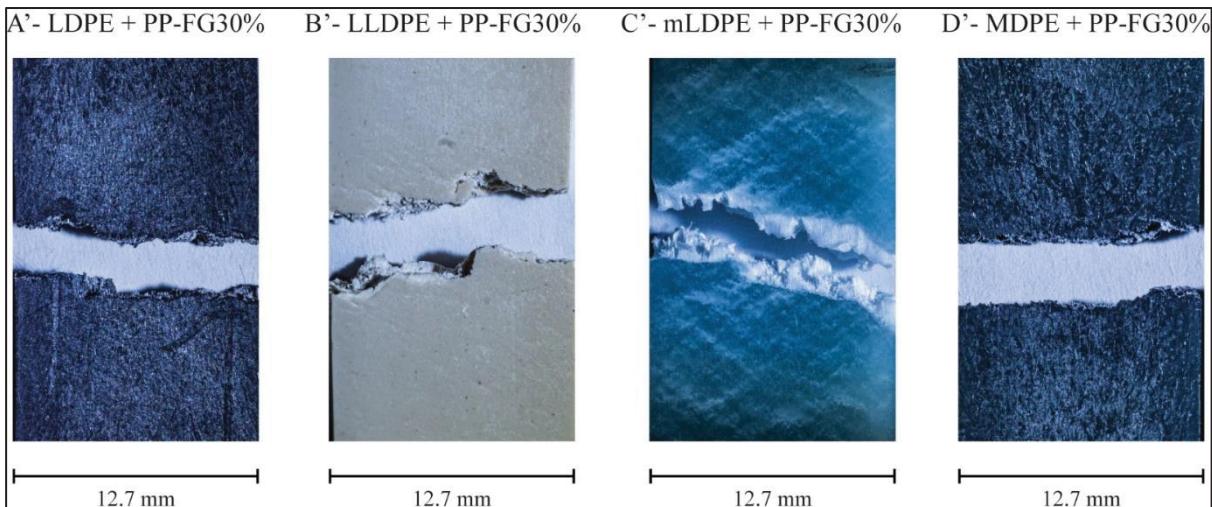


Figure A VI.13: Composite samples after Tensile test

At the heart of the readings, PE raw materials do not break in this test. They fully absorb the shock. However, PE composites break at 75 J.m-1 for PE + GF10% and 91 J.m-1 for PE + GF30%. Finally, for PP filled with 10%, 20% and 30% glass fiber, the values are 43 J.m-1, 59 J.m-1 and 69 J.m-1 respectively. This is of the same order of magnitude as the results obtained.

3.3 Accelerated aging

In addition to the decrease in material properties due to recycling cycles, polymers also show degradation in the face of UV exposure and a damp, outdoor environment. Its stability depends directly on its morphology, permeability, and reactivity with oxygen. The reaction that occurs and leads to material degradation is called thermo-oxidation. This takes place on different scales: molecular, macromolecular, microstructural, and macroscopic, impacting on chains, structure and crystallinity (Da Cruz, 2015). As for the conditions in which these polymers will evolve, acceleration factor depends on exposure time, irradiance, temperature, oxygen content, wavelengths, light intensity, and relative humidity within the enclosure.

To determine material degradation, accelerated weathering was carried out using the QUV Accelerated Weathering Tester according to the ASTM D4329 standard for laboratory aging cycles for plastics using cycle A, which is used in most applications. The specimens subjected to this aging are tensile specimens, to see the impact on the properties observed. A total of 80 specimens, 20 for each material, were placed in the machine to recover 4 batches of exposure times: 14, 28, 42 and 56 days.

With the composite materials laid out for this study, mainly composed of PE, here are some avenues that can be expected, according to a study on the behavior and prediction of a long-term accelerated aging (Frigione & Rodríguez-Prieto, 2021). The case of LDPE films for agricultural greenhouse applications is discussed. The results, echoing two studies (Tuasikal, Alothman, Luqman, Al-Zahrani, & Jawaid, 2014) and (Russo, Acierno, Marinucci, Greco, & Frigione, 2013), anticipate a degradation as well as a modification of the films that may alter crops, after 2 to 3 years of exposure. Studies also show that natural and aged results do not present the same degradation mechanisms. At the end of the accelerated aging process, once the specimens had been recovered, the first phenomenon observed was the change in color of specimen B' - LDPE-L, which had undergone whitening. This directly echoes the presence of the element titanium in the material. To simply analyze changes in molecular groups or the appearance of new groups, an FTIR test is carried out on the 4 materials to compare 0 days and 56 days of aging. Figure 16 shows the elongation bands characteristic of PE, represented by the black arrows (Silverstein & Webster, 1998) and PP, represented by the brown arrows (Fang, Zhang, Sutton, Wang, & Lin, 2012). Figure A VI.14 also shows the characteristic elongation bands of the isopropyl and/or t-butyl genimal dimethylene group (C-H) (see green arrows), the cyclic or strained methylene group (see blue arrows) and a monosubstituted alkyne (see red arrows) for the linear PEbd polymer (Silverstein & Webster, 1998). The signal from the dimethylene genimal group is characterized by a doublet at 1366 cm^{-1} and 1389 cm^{-1} and a singlet at 925 cm^{-1} , typically associated with the configuration of two methyl groups attached to the same carbon as found for isopropyl and/or t-butyl functions. Finally, the planar rotational vibration of a monosubstituted alkyne exhibits a characteristic band between 610 and 700 cm^{-1} . Moreover, the first harmonic of this vibration creates a signal at 1234 cm^{-1} . As for the last wave numbers marked in purple, they are related to the specific vibration of the C - H bond. Absorptions at 728 and 1436 cm^{-1} are already present in FTIR tests of raw PE. They refer to alkyl groups, notably methyl and methylene groups. The latter, at 801 cm^{-1} , is not one of the peaks visible in the raw tests. Without obscuring its potential presence, it is likely to be influenced by other functional groups present in the samples, notably PP + FV 30%. However, it also echoes the vibration of the same methyl or methylene group (Silverstein & Webster, 1998). In materials A', C' and D', the biggest change in the spectra is an accentuated peak at 1743 cm^{-1} . It is associated with the presence of the C=O carbonyl group, a product of photochemical degradation or oxidation due to accelerated aging and characterized by the vibration of this bond in the 1700 - 1750 cm^{-1} region (Boudrahem, Belbah, & Kirati, 2014) & (Da Cruz, 2015).

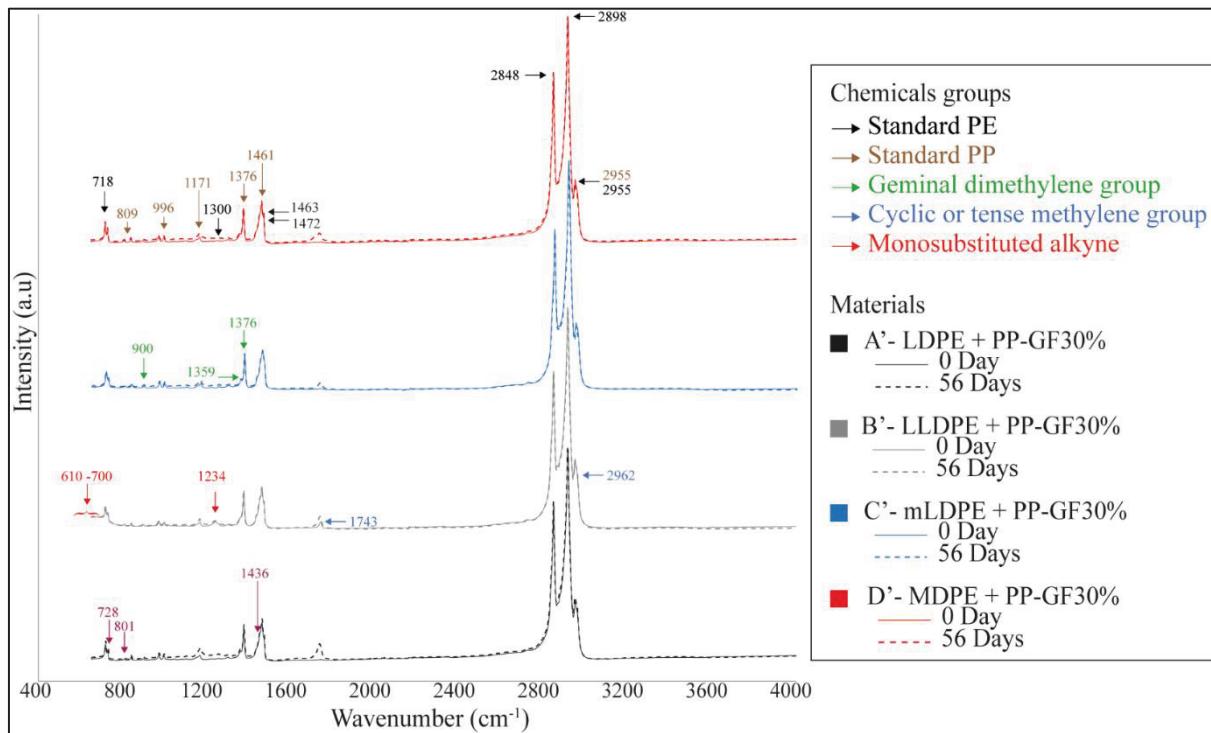


Figure A VI.14: Composite polymer FTIR spectrum before, at 0 day, and after, at 56 days of accelerated aging.

At the end of the tensile tests, the data was retrieved and summarized in Figure A VI.15, presenting it as a percentage variation in relation to the reference value, obtained without aging and under the same conditions. Here, it's the maximum tensile strength, stress at break and elongation that change significantly. For the first result, materials A' and D' show a higher strength after ageing than in the initial state. What's more, these materials have a positive variation at the end of 56 days, giving them higher tensile strength at the end of the process. As for materials B' and C', their maximum strength decreases with ageing time, rapidly reaching values below the reference strengths at 0 days. For stress at break, materials A', B' and D' show similar results, decreasing between 13 and 4% up to day 42 and increasing at 56 days between 5.7 and 6.6% compared with the respective references. Material C' shows a different and much greater variation. It always remains positive, above +11% at 14 days of ageing and ending up at +39% at 56 days. Finally, the elongation of these 4 materials decreases with ageing.

These observations suggest that materials gain overall strength but lose their ability to elongate under stress. At the microscopic level, it's as if bonds become stronger, but lose their elasticity.

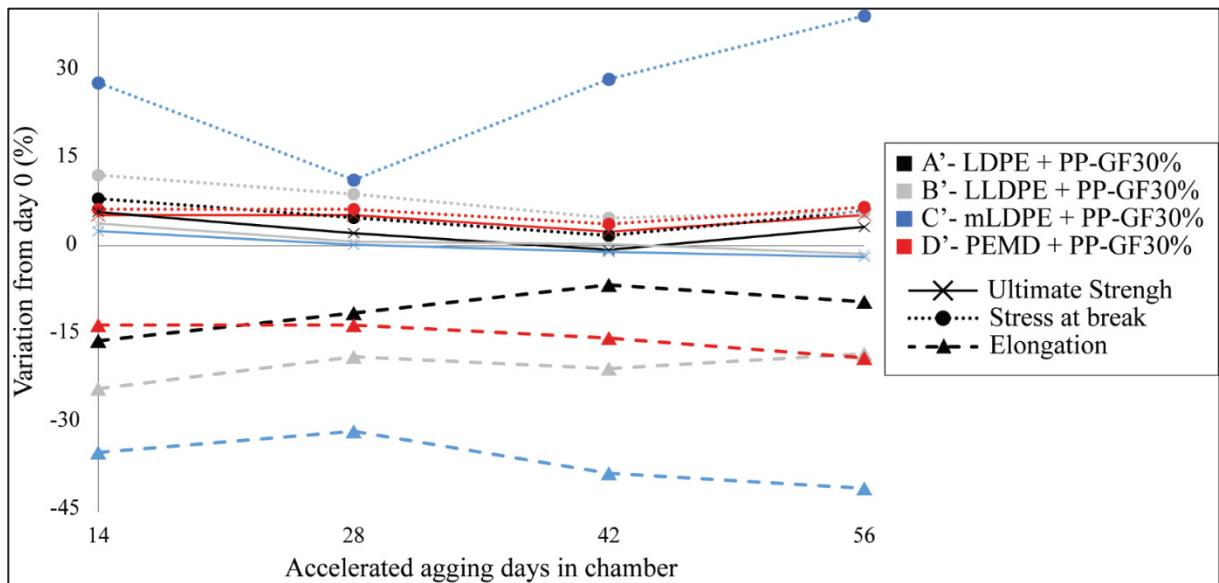


Figure A VI.15: Variation (%) in tensile results at different ageing stages for reinforced materials maximum tensile stress – stress at break – elongation

Conclusion

There is little technical documentation on polymers recycled, especially from agricultural use, enabling them to be put to new uses where their reliability in various respects is in demand. A detailed characterization was carried out on polymer composites of LPDE, LLDPE, m-LDPE and MDPE coupled with PP-GF30%, with the aim of determining the mechanical potential of these materials for structural applications under weather conditions. Against all expectations, the properties of these materials are comparable to those of polymers without recycling cycles. From a mechanical point of view, accelerated ageing for 56 days modified the tensile properties of the materials, improving their maximum strength but reducing their elastic capacity, represented by the relative elongation of the material. From a molecular point of view, exposure to UV light at high temperatures leads to oxidation of the polymers, which may react to a greater or lesser extent, depending on the groups and impurities initially present. Here, the FTIR test shows no impact other than material oxidation, characterized by a peak appearing at 1743 cm^{-1} .

However, it would be necessary to find laboratory-reality equivalents by leaving materials outdoors for several months, and to find the factor linking these two exposures. By continuing with accelerated ageing, it will be interesting to determine the lifespan of such materials, to recommend times of use.

Finally, if these structures cannot be built due to technical, economic, or logistical constraints, they could be used for other purposes now that their capabilities have been demonstrated.

CRediT authorship contribution statement

Lucas Ohmer: Writing – original draft, Methodology, Software, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization, Resources. **Patrick Brisebois:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Methodology, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization, Resources, Visualization. **Claudiane Ouellet-Plamondon:** Supervision, Project administration, Validation.

Declaration authorship contribution

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- Ainali, N. M., Bikaris, D. N., & Lambropoulou, D. A. (2021). Aging effects on low- and high-density polyethylene, polypropylene and polystyrene under UV irradiation: An insight into decomposition mechanism by Py-GC/MS for microplastic analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105207. <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2021.105207>
- Boudrahem, M., Belbah, A., & Kirati, O. (2014). Etude de Vieillissement d'un Polyéthylène de haute Densité (PEHD 100) Utilisé dans les Conduites à Gaz Sous Pressions.
- Commission canadienne des codes du bâtiment et de prévention des incendies. (1996). *Code national de construction des bâtiments agricoles : Canada : 1995**.
- D13 Committee. (2021, 23 août). Test Method for Measurement of Thermal Effusivity of Fabrics Using a Modified Transient Plane Source (MTPS) Instrument. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D7984-21>
- D20 Committee. (2017, 1 juillet). Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0790-17>
- D20 Committee. (2021, 1 juillet). Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus Exposure of Plastics. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D4329-21>
- D20 Committee. (2022, 1 juillet). Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0638-22>
- D20 Committee. (2023, 15 mars). Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0256-23E01>

Da cruz, m. (2015). Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et BTP.

Fang, J., Zhang, L., Sutton, D., Wang, X., & Lin, T. (2012). Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2012/382639>

Frigione, M., & Rodríguez-Prieto, A. (2021). Can Accelerated Aging Procedures Predict the Long Term Behavior of Polymers Exposed to Different Environments? *Polymers*, 13(16), 2688. <https://doi.org/10.3390/polym13162688>

García-Montelongo, X. L., Martínez-de La Cruz, A., Vázquez-Rodríguez, S., & Torres-Martínez, L. M. (2014). Photo-oxidative degradation of TiO₂/polypropylene films. *Materials Research Bulletin*, 51, 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.040>

Garmulewicz, A., Holweg, M., Veldhuis, H., & Yang, A. (2018). Disruptive Technology as an Enabler of the Circular Economy: What Potential Does 3D Printing Hold? *California Management Review*, 60(3), 112-132. <https://doi.org/10.1177/0008125617752695>

Gómez-Méndez, L. D., Jiménez-Borrego, L. C., Pérez-Flórez, A., Poutou-Piñales, R. A., Pedroza-Rodríguez, A. M., Salcedo-Reyes, J. C., ... Bogoya, J. M. (2021). LDPE Transformation by Exposure to Sequential Low-Pressure Plasma and TiO₂/UV Photocatalysis. *Molecules*, 26(9), 2513. <https://doi.org/10.3390/molecules26092513>

Gouvernement du Québec. (2023). Culture des fruits et légumes de serre. *Gouvernement du Québec*. Repéré à <https://www.quebec.ca/agriculture-environnement-et-ressources-naturelles/agriculture/industrie-agricole-au-quebec/productions-agricoles/culture-fruits-legumes-serre-serriculture>

Guertin, S.-P., & Lavallée, S. (2009). *Disposition et valorisation énergétique des matières plastiques utilisées à la ferme*.

Hill, C., Bedsole, R., Rowe, K., Duty, C., Ajinjeru, C., Kunc, V., & Riha, D. (2018). *Big Area Additive Manufacturing (BAAM) Materials Development and Reinforcement with Advanced Composites* (Rapport No. IACMI--0015-2017/3.6, 1434289). <https://doi.org/10.2172/1434289>

ISO/ASTM International. (2023, décembre). ISO/ASTM 52939:2023-12 - Fabrication additive pour la construction - Principes de qualification - Eléments de structure et d'infrastructure. Suisse.

Li, D., Zhou, L., Wang, X., He, L., & Yang, X. (2019). Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property. *Materials*, 12(11), 1746. <https://doi.org/10.3390/ma12111746>

- MAPAQ. (2018). *Portrait-diagnostic sectoriel des légumes de serre au Québec*. Gouvernement du Québec.
- Mark, J. E. (Éd.). (2006). *Physical properties of polymers handbook* (2nd ed). New York : Springer.
- Matte, D. (2011). Climatologie de l'ensoleillement au Québec.
- Mikula, K., Skrzypczak, D., Izydorczyk, G., Warchał, J., Moustakas, K., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2021). 3D printing filament as a second life of waste plastics—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(10), 12321-12333. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10657-8>
- Oussai, A., Bártfai, Z., & Kátai, L. (2021). Development of 3D Printing Raw Materials from Plastic Waste. A Case Study on Recycled Polyethylene Terephthalate. *Applied Sciences*, 11(16), 7338. <https://doi.org/10.3390/app11167338>
- Pajonk, A., Prieto, A., Blum, U., & Knaack, U. (2022). Multi-material additive manufacturing in architecture and construction: A review. *Journal of Building Engineering*, 45, 103603. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103603>
- Producteurs en serre du Québec. (2019). *Bilan environnemental de la production de légumes de serre du Québec*.
- Raheem, Z. (1999). Polymer Data Handbook. *Oxford University Press, Inc.*
- Recyc-Québec. (2019). Plastiques agricoles.
- Rosato, D. V., Rosato, D. V., & Rosato, M. V. (2004). *Plastic product material and process selection handbook*. Kidlington, Oxford, UK New York, USA : Elsevier.
- Russo, P., Acierno, D., Marinucci, L., Greco, A., & Frigione, M. (2013). Influence of natural and accelerated weathering on performances of photoselective greenhouse films. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(3), 2213-2219. <https://doi.org/10.1002/app.37914>
- Silverstein, R. M., & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric identification of organic compounds* (6th ed). New York : Wiley.
- Tekinalp, H. L., Kunc, V., Velez-Garcia, G. M., Duty, C. E., Love, L. J., Naskar, A. K., ... Ozcan, S. (2014). Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing. *Composites Science and Technology*, 105, 144-150. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.10.009>
- Tsuchiya, Y., & Sumi, K. (1968). Thermal decomposition products of polyethylene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 6(2), 415-424.

<https://doi.org/10.1002/pol.1968.150060211>

Tuasikal, M. A., Alothman, O. Y., Luqman, M., Al-Zahrani, S. M., & Jawaid, M. (2014). Influence of Natural and Accelerated Weathering on the Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene Films. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(3), 189-203. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.877212>

UNM 920. ISO/ASTM DIS 52939 (2022). Repéré à
<https://www.iso.org/fr/standard/81177.html?browse=tc>

Wang, H., Zhu, J., He, Y., Wang, J., Zeng, N., & Zhan, X. (2023). Photoaging process and mechanism of four commonly commercial microplastics. *Journal of Hazardous Materials*, 451, 131151. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131151>

Wickramasinghe, S., Do, T., & Tran, P. (2020). FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polymers*, 12(7), 1529. <https://doi.org/10.3390/polym12071529>

Wu, P., Wang, J., & Wang, X. (2016). A critical review of the use of 3-D printing in the construction industry | Elsevier Enhanced Reader. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2016.04.005>

Wypych, G. (2022). *Handbook of polymers* (3rd edition). Toronto : ChemTec Publishing.

Wypych, G. (2020). *Handbook of UV degradation and stabilization* (3rd edition). Toronto : ChemTec publishing.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Badia, J. D., Strömberg, E., Karlsson, S., & Ribes-Greus, A. (2012). Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance. *Polymer Degradation and Stability*, 97(4), 670-678. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.019>
- Baillon, J.-P., & Dorlot, J.-M. (2000). *Des matériaux* (3. éd). Montréal : Presses Intern. Polytechnique.
- Boudrahem, M., Belbah, A., & Kirati, O. (2014). Etude de Vieillissement d'un Polyéthylène de haute Densité (PEHD 100) Utilisé dans les Conduites à Gaz Sous Pressions.
- Briassoulis, D., Waaijenberg, D., Grataud, J., & Von Eslner, B. (1997). Mechanical Properties of Covering Materials for Greenhouses: Part 1, General Overview. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 67(2), 81-96. <https://doi.org/10.1006/jaer.1997.0154>
- Canada, S. (2016). Contaminants chimiques. [documents d'information]. Repéré à <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/aliments-nutrition/salubrite-aliments/contaminants-chimiques.html>
- Canada, S. (2019). Contaminants environnementaux. [documents d'information]. Repéré à <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/aliments-nutrition/salubrite-aliments/contaminants-chimiques/contaminants-environnementaux.html>
- Canada, S. (2021). Concentrations maximales établies par Santé Canada à l'égard de contaminants chimiques dans les aliments. [règlements]. Repéré à <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/aliments-nutrition/salubrite-aliments/contaminants-chimiques/concentrations-maximales-establies-egard-contaminants-chimiques-aliments.html>
- Canada, S. (2022). Liste des contaminants et des autres substances adultérantes dans les aliments. [liste de règlements]. Repéré à <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/aliments-nutrition/salubrite-aliments/contaminants-chimiques/contaminants-adulterantes-aliments.html>
- Colón Quintana, J. L., Slattery, L., Pinkham, J., Keaton, J., Lopez-Anido, R. A., & Sharp, K. (2022). Effects of Fiber Orientation on the Coefficient of Thermal Expansion of Fiber-Filled Polymer Systems in Large Format Polymer Extrusion-Based Additive Manufacturing. *Materials*, 15(8), 2764. <https://doi.org/10.3390/ma15082764>
- Commission canadienne des codes du bâtiment et de prévention des incendies. (1996). *Code national de construction des bâtiments agricoles : Canada : 1995**.

- Compton, B. G., Post, B. K., Duty, C. E., Love, L., & Kunc, V. (2017). Thermal analysis of additive manufacturing of large-scale thermoplastic polymer composites. *Additive Manufacturing*, 17, 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.07.006>
- D13 Committee. (2021, 23 août). Test Method for Measurement of Thermal Effusivity of Fabrics Using a Modified Transient Plane Source (MTPS) Instrument. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D7984-21>
- D20 Committee. (2017, 1 juillet). Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0790-17>
- D20 Committee. (2021, 1 juillet). Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus Exposure of Plastics. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D4329-21>
- D20 Committee. (2022, 1 juillet). Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0638-22>
- D20 Committee. (2023, 15 mars). Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0256-23E01>
- Da Cruz, M. (2015). Approche multi-echelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyethylene utilise dans les applications de genie civil et BTP.
- Duty, C. E., Kunc, V., Compton, B., Post, B., Erdman, D., Smith, R., ... Love, L. (2017). Structure and mechanical behavior of Big Area Additive Manufacturing (BAAM) materials. *Rapid Prototyping Journal*, 23(1), 181-189. <https://doi.org/10.1108/RPJ-12-2015-0183>
- Fang, J., Zhang, L., Sutton, D., Wang, X., & Lin, T. (2012). Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2012/382639>
- García-Montelongo, X. L., Martínez-de La Cruz, A., Vázquez-Rodríguez, S., & Torres-Martínez, L. M. (2014). Photo-oxidative degradation of TiO₂/polypropylene films. *Materials Research Bulletin*, 51, 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.040>
- Garmulewicz, A., Holweg, M., Veldhuis, H., & Yang, A. (2018). Disruptive Technology as an Enabler of the Circular Economy: What Potential Does 3D Printing Hold? *California Management Review*, 60(3), 112-132. <https://doi.org/10.1177/0008125617752695>
- Gómez-Méndez, L. D., Jiménez-Borrego, L. C., Pérez-Flórez, A., Poutou-Piñales, R. A., Pedroza-Rodríguez, A. M., Salcedo-Reyes, J. C., ... Bogoya, J. M. (2021). LDPE

Transformation by Exposure to Sequential Low-Pressure Plasma and TiO₂/UV Photocatalysis. *Molecules*, 26(9), 2513. <https://doi.org/10.3390/molecules26092513>

Gouvernement du Québec. (2023). Culture des fruits et légumes de serre. *Gouvernement du Québec*. Repéré à <https://www.quebec.ca/agriculture-environnement-et-ressources-naturelles/agriculture/industrie-agricole-au-quebec/productions-agricoles/culture-fruits-legumes-serre-serriculture>

Guertin, S.-P., & Lavallée, S. (2009). *Disposition et valorisation énergétique des matières plastiques utilisées à la ferme*.

Hamad, K., Kaseem, M., & Deri, F. (2013). Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. *Polymer Degradation and Stability*, 98(12), 2801-2812. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.025>

Hill, C., Bedsole, R., Rowe, K., Duty, C., Ajinjeru, C., Kunc, V., & Riha, D. (2018). *Big Area Additive Manufacturing (BAAM) Materials Development and Reinforcement with Advanced Composites* (Rapport No. IACMI--0015-2017/3.6, 1434289). <https://doi.org/10.2172/1434289>

Jassmi, H. A., Najjar, F. A., & Abdel-Hamid, I. M. (2018). Large-Scale 3D Printing: The Way Forward. *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*, 324(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/324/1/012088>

Ji, Y., Luan, C., Yao, X., Fu, J., He, Y., & Link to external site, this link will open in a new window. (2021). Recent Progress in 3D Printing of Smart Structures: Classification, Challenges, and Trends. *Advanced Intelligent Systems*, 3(12). <https://doi.org/10.1002/aisy.202000271>

Kamal, W. N. W. M., Saad, N. H., Ghani, A. R. Ab., Abdullah, N. R., & Jazam, K. I. A. (2013). Modelling and Simulation of a Single Deck Bus Subjected to Rollover Crash Loading. *Applied Mechanics and Materials*, 393, 453-459. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.393.453>

Kim, R., Lee, I., Yeo, U., & Lee, S. (2019). Evaluation of various national greenhouse design standards for wind loading. *Biosystems Engineering*, 188, 136-154. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.10.004>

Kutz, M. (2018). *Handbook of environmental degradation of materials* (Third edition). Oxford [England] : William Andrew/Elsevier.

Krapez, J.-C. (2006). Mesure de l'effusivité thermique - Introduction. *Techniques d'analyse*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-r2957>

Laurent, M., & Vuillermoz, P.-L. (1993). Conductivité thermique des solides. *Caractérisation et propriétés de la matière*. <https://doi.org/10.51257/a-v2-k420>

- Li, D., Zhou, L., Wang, X., He, L., & Yang, X. (2019). Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property. *Materials*, 12(11), 1746. <https://doi.org/10.3390/ma12111746>
- Lozowski, E. (2013). Grèle. Dans *l'Encyclopédie Canadienne*. Repéré à <https://www.thecanadianencyclopedia.ca/fr/article/grele>
- Madhu, N. R., Erfani, H., Jadoun, S., Amir, M., Thiagarajan, Y., & Chauhan, N. P. S. (2022). Fused deposition modelling approach using 3D printing and recycled industrial materials for a sustainable environment: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 122(5-6), 2125-2138. <https://doi.org/10.1007/s00170-022-10048-y>
- MAPAQ. (2018). *Portrait-diagnostic sectoriel des légumes de serre au Québec*. Gouvernement du Québec.
- Marechal, P. (2011). Polyéthylènes basse densité PE-BD et PE-BDL. *Plastiques et composites*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-am3310>
- Mark, J. E. (Éd.). (2006). *Physical properties of polymers handbook* (2nd ed). New York : Springer.
- Matte, D. (2011). Climatologie de l'ensoleillement au Québec.
- Mikula, K., Skrzypczak, D., Izydorczyk, G., Warchoł, J., Moustakas, K., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2021). 3D printing filament as a second life of waste plastics—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(10), 12321-12333. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10657-8>
- Mohammed, M. I., Mohan, M., Das, A., D. Johnson, M., Singh Badwal, P., McLean, D., & Gibson, I. (2017). A low carbon footprint approach to the reconstitution of plastics into 3D-printer filament for enhanced waste reduction. *KnE Engineering*, 2(2), 234. <https://doi.org/10.18502/keg.v2i2.621>
- Mortier, A. (2022). Étude des propriétés de moules recyclés réalisés par fabrication additive grand format.
- Olivier, J.-M. (2017, 27 juin). Synthèse filaments impression 3D _ Choix matière dépôt de fil. *Cylaos*. Repéré à <https://cylaos.fr/synthese-filaments-3d-imprimante-depots-de-fil>
- Oussai, A., Bártfai, Z., & Kátai, L. (2021). Development of 3D Printing Raw Materials from Plastic Waste. A Case Study on Recycled Polyethylene Terephthalate. *Applied Sciences*, 11(16), 7338. <https://doi.org/10.3390/app11167338>

- Penu, C. (2011). Polyéthylène haute densité PE-HD. *Plastiques et composites*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-am3315>
- Pricci, A., De Tullio, M. D., & Percoco, G. (2021). Analytical and Numerical Models of Thermoplastics: A Review Aimed to Pellet Extrusion-Based Additive Manufacturing. *Polymers*, 13(18), 3160. <https://doi.org/10.3390/polym13183160>
- Producteurs en serre du Québec. (2019). *Bilan environnemental de la production de légumes de serre du Québec*.
- Raheem, Z. (1999). Polymer Data Handbook. *Oxford University Press, Inc.*
- Ramezani Dana, H., Barbe, F., Delbreilh, L., Azzouna, M. B., Guillet, A., & Breteau, T. (2019). Polymer additive manufacturing of ABS structure: Influence of printing direction on mechanical properties. *Journal of Manufacturing Processes*, 44, 288-298. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.06.015>
- Recyc-Québec. (2019). Plastiques agricoles.
- Rosato, D. V., Rosato, D. V., & Rosato, M. V. (2004). *Plastic product material and process selection handbook*. Kidlington, Oxford, UK New York, USA : Elsevier.
- Science et génie des matériaux*. (2020) (Édition SI). Repentigny (Québec)], [Cachan : Éditions Reynald Goulet ; Éditions Lavoisier.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric identification of organic compounds* (7th ed). Hoboken, NJ : John Wiley & Sons.
- Singh, S., Ramakrishna, S., & Berto, F. (2020). 3D Printing of polymer composites: A short review. *Material Design & Processing Communications*, 2(2). <https://doi.org/10.1002/mdp2.97>
- Tekinalp, H. L., Kunc, V., Velez-Garcia, G. M., Duty, C. E., Love, L. J., Naskar, A. K., ... Ozcan, S. (2014). Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing. *Composites Science and Technology*, 105, 144-150. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.10.009>
- Tolephih, M., Mahmood, I., & Abdullah, Z. (2014). Strain-Life of Shot Peening AA2017-T4. *Journal of King Abdulaziz University-Engineering Sciences*, 25(2), 75-90. <https://doi.org/10.4197/Eng.25-2.4>
- Tsuchiya, Y., & Sumi, K. (1968). Thermal decomposition products of polyethylene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 6(2), 415-424. <https://doi.org/10.1002/pol.1968.150060211>

- Vidakis, N., Petousis, M., Tzounis, L., Maniadi, A., Veliakis, E., Mountakis, N., ... Mechtcherine, V. (2021). Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of Polypropylene over Multiple Recycling Processes. *Sustainability*, 13(1), 159. <https://doi.org/10.3390/su13010159>
- Wickramasinghe, S., Do, T., & Tran, P. (2020). FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polymers*, 12(7), 1529. <https://doi.org/10.3390/polym12071529>
- Woern, A., Byard, D., Oakley, R., Fiedler, M., Snabes, S., & Pearce, J. (2018). Fused Particle Fabrication 3-D Printing: Recycled Materials' Optimization and Mechanical Properties. *Materials*, 11(8), 1413. <https://doi.org/10.3390/ma11081413>
- Wu, P., Wang, J., & Wang, X. (2016). A critical review of the use of 3-D printing in the construction industry | Elsevier Enhanced Reader. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2016.04.005>
- Wypych, G. (2022). *Handbook of polymers* (3rd edition). Toronto : ChemTec Publishing.
- Wypych, G. (2020). *Handbook of UV degradation and stabilization* (3rd edition). Toronto : ChemTec publishing.
- Zander, N. E., Gillan, M., Burckhard, Z., & Gardea, F. (2019). Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials. *Additive Manufacturing*, 25, 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.11.009>