

## Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans <u>Depositum</u>, site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

# Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives <u>Depositum</u>, which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

# UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

# PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET STABILITÉ DIMENSIONNELLE DES BIOCOMPOSITES FABRIQUÉS PAR IMPRESSION 3D PAR EXTRUSION DE FILAMENT

MÉMOIRE PRÉSENTE COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA MAITRISE EN GÉNIE

PAR

YOSRI DAMMAK

AVRIL 2022

## DÉDICACE

Du plus profond de mon cœur et avec le plus grand plaisir de ce monde . Je dédie ce travail Áma mère **Najla** et à mon père **Abdellatif** Pour tout ce qu'ils ont enduré pour satisfaire toutes mes sollicitudes en espérant assister à ce jour bien distingué. Que Dieu vous préserve en bonne santé et longue vie et qu'ils trouvent dans ces modestes mots le témoignage de ma gratitude et ma sincère reconnaissance. Àmon adorable **Yomna** et à mon grand petit frère **Yamen** En témoignage de ma fidelité et attachement Á mon amour Ĥ tous les membres de ma grande famille À tous mes amis... Ĥtous ceux qui ont coloré ma vie, À ceux que leurs noms dépassent la capacité d'être cités dans une page, Recevez ici le témoignage de mon grand respect, de ma gratitude et de mon profond attachement. Yosri Dammak

#### REMERCIEMENTS

« La reconnaissance est la mémoire du cœur »

#### Hans Christian Andersen

J'adresse mes profonds remerciements à mon directeur Monsieur Ahmed Koubaa de m'avoir accueillie à l'UQAT et d'avoir accepté ma demande de faire part de son équipe. Merci pour votre soutien, votre aide fructueuse et votre patience.

Je suis également reconnaissant à Monsieur Chedly Bradai pour ses efforts qui ont créé l'opportunité de la maîtrise en bidiplomation.

Je remercie vivement mes codirecteurs, Monsieur Martin Beauregard et Monsieur Hedi Nouri, de m'avoir apporté un œil critique, des idées originales et pour avoir consacré du temps pour codiriger mon travail.

Ce travail n'aurait pas eu les résultats escomptés sans l'aide des membres de l'équipe de travail au sein du laboratoire intersectoriel d'impression 3D – arts, sciences naturelles et génie et le laboratoire de biomatériaux de l'UQAT. Je remercie chaque membre pour sa contribution et son aide durant mon travail.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de jury pour avoir accepté de donner une partie de leur précieux temps en tant qu'examinateurs et d'avoir ainsi partagé une partie de leur savoir.

Finalement, je remercie toute personne qui m'a orientée, encouragée, conseillée et soutenue durant toute cette période.

#### **AVANT-PROPOS**

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration de bidiplomation entre l'université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) et l'école nationale d'ingénieurs de Sfax (ENIS). Je souhaite profiter de cette occasion pour remercier les différents organismes qui ont contribué à la réussite de ce projet, dont le conseil de recherches en sciences naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), les mathématiques des technologies de l'information et des systèmes complexes (MITACS), la chaire de recherche du Canada sur la valorisation, la caractérisation et la transformation du bois, le conseil de recherches en sciences humaines du Canada, les fonds nouvelles frontières, les fonds de recherche québécoise de société et de culture, les fonds audace, l'institut de recherche sur les forêts (IRF) pour leur support matériel et financier , le laboratoire intersectoriel d'impression 3D – arts, sciences naturelles et génie de l'UQAT et le laboratoire de biomatériaux de l'UQAT et l'institut de recherche sur les forêts (IRF) pour matériel et financier.

Ce mémoire contient 5 parties :

1. Une introduction du travail qui comporte une mise en contexte de l'étude ainsi que la problématique du projet.

2. Un premier chapitre qui présente une revue de littérature comprenant les connaissances nécessaires du biocomposite et du procédé pour l'initiation de l'étude.

3. Un deuxième chapitre qui se concentre sur l'approche méthodologique, contenant les objectifs et les hypothèses du travail ainsi qu'une description détaillée du matériel et des méthodes adoptées.

4. Un troisième chapitre consacré à l'analyse et discussion des résultats.

5. Les conclusions et recommandations pour les prochains travaux scientifiques.

# TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE
REMERCIEMENTS
AVANT-PROPOS
TABLE DES MATIÈRES vi
LISTE DES FIGURESix
LISTE DES TABLEAUX xiv
LISTE DES ACRONYMES
RESUMExviii
ABSTRACTxix
INTRODUCTION1
CHAPITRE 1 : REVUE À LA LITTÉRATURE4
1.1 Introduction
1.2 Les matrices polymériques
1.2.1 Les polymères thermodurcissables
1.2.2 Les polymères thermoplastiques
1.3 Le renfort naturel10
1.3.1 Les fibres de bois11
1.3.2 Les renforts utilisés14
1.3.3 La modification des fibres naturelles17
1.4 Les biocomposites PLA/biofibre

1.4	La biodégradabilité du biocomposite PLA/biofibre	22
1.4	Les avantages et les applications du biocomposite PLA/biofibre	22
1.5	La fabrication additive	23
1.5	Le procédé de fabrication par filament fondu	. 29
1.6	Conclusion	. 39
CHAPI	TRE 2 : APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE	.40
2.1	Introduction	.40
2.2	Mise en contexte et problématique	.40
2.3	Objectifs du travail	.41
2.4	Hypothèses de recherche	.41
2.5	Matériel	.42
2.6	Méthodologie	.44
2.6	5.1 Préparation des renforts	.44
2.6	5.2 Caractérisation anatomique des renforts	46
2.6	5.3 Mise en forme des composites	.48
2.6	5.4 Caractérisation des composites	. 54
2.7	Conclusion	. 64
CHAPI	TRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION	. 65
3.1	Introduction	. 65
3.2	Propriétés des fibres et des composites	. 65
3.2	2.1 Chimie de surface	. 65
3.2	2.2 Stabilité thermique	. 68
3.2	2.3 Propriétés morphologiques	77

3.3 Pro	opriétés mécaniques et stabilité dimensionnelle	
3.3.1	Analyse de variance	
3.3.2	Propriétés mécaniques	
3.3.3	Stabilité dimensionnelle	
3.4 Im	plications pratiques des résultats de la recherche	
3.5 Co	onclusion	116
CONCLUS	IONS ET PERSPECTIVES	
RÉFÉRENC	CES	
ANNEXE		146
NOMENCL	LATURE	149

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Arrangement atomique d'un polymère
Figure 1.2	La structure chimique du PLA (Gupta et al., 2007)6
Figure 1.3	Les structures des deux énantiomères d'acide lactique et les trois
structures de	lactide à base d'acide lactique (Saeidlou et al., 2012)7
Figure 1.4	Structure de bois avec des observations multiéchelles (Benziman et al.,
1980)	
Figure 1.5	Structure chimique de la cellulose (Bledzki et al., 1999)12
Figure 1.6	Structure moléculaire de l'hémicellulose (Pandey, 1999)13
Figure 1.7	Les monomères de la lignine (Stevanovic et al., 2009)14
Figure 1.8	Réactions chimiques du traitement par un alcoxyde de silicium
fonctionnalis	é (Xie et al., 2010)
Figure 1.9	Classification des biocomposites (Drzal et al., 2001; Mohanty et al.,
2002)	
Figure 1.10	Fabrication d'une pièce 3D par substrat ou addition de matière24
Figure 1.11	Le procédé d'impression 3D en quelques étapes simplifiées
(Bouffaron, 2	2014)
Figure 1.12	Classement de technologies par chiffre d'affaires dans le domaine de
la fabrication	additive en 2017 (3D Hubs)25
Figure 1.13	Représentation schématique du procédé de frittage par laser (SLS)
(Wang et al.,	2017)
Figure 1.14	Représentation schématique du procédé de Stéréolithographie (Wang
et al., 2017)	
Figure 1.15	Représentation schématique de la technologie FFF (Wang et al., 2017)
	28

Figure 1.16	Représentations des composantes principales d'une imprimante FFF
(Abdollahi et	al., 2019)
Figure 1.17	Paramètres de dépôts du procédé FFF sur la première couche
(Mohamed et	al., 2015)
Figure 1.18	Espacement entre les trames adjacentes (Rayegani et al., 2014)32
Figure 1.19	Exemples de directions de fabrications sur un lit d'impression : (a) à
plat (b) de cô	té, et (c) debout (Chacón et al., 2017)
Figure 1.20	Matériaux d'impression 3D répandus en 2017 (3D Hubs)37
Figure 2.1	Types de fibres utilisés : (a) fibres d'épinette noire ; (b) fibres de biochar
; (c) fibres de	cellulose microcristalline
Figure 2.2	Analyseur de la qualité des fibres Metso FS30046
Figure 2.3	Machine 'Filament Maker 3DEVO' et son schéma (a) et le chemin du
filament (b)	
Figure 2.4	Imprimante 3D CreatBot DX Plus
Figure 2.5	Éprouvettes de traction P2BC1052
Figure 2.6	Représentation des éprouvettes produites par la presse de moulage par
injection Hai	tian A600
Figure 2.7	Dispositif d'essai de traction sur la machine d'essais universelle Zwick
Z020	
Figure 2.8	Dispositif d'essai de flexion 3 points et les efforts effectués sur
l'éprouvette	
Figure 2.9	Dispositif de test de résilience IZOD (Zwick IZOD)58
Figure 2.10	Mesure du gonflement59
Figure 2.11	Analyseur calorimétrique, TA instrument Q2061
Figure 2.12	Analyseur thermogravimétrique, TA instrument Q5061
Figure 2.13	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, modèle Shimadzu
Tracer-100	
Figure 3.1	Spectres FTIR des fibres de cellulose microcristalline, biochar et bois
d'épinette tra	ités et non traités67

Figure 3.2	Spectres FTIR du PLA 3D450 et ses composites à différents teneurs de
renforts	
Figure 3.3	Courbes de dégradation thermique par thermogravimétrie et ses dérivées
des fibres (Cl	MC, BC et EPN) avec et sans traitement70
Figure 3.4	Courbes de dégradation thermique par thermogravimétrie et ses dérivées
des polymère	s utilisés (PLA 3D450 et PLA 3D850)71
Figure 3.5	Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et la dérivée
thermogravin	nétrique (DTG) des composites P1CMC10, P1BC10 et P1EPN1072
Figure 3.6	Thermogrammes de fusion et de cristallisation des deux matrices P1
(PLA 3D450)	) et P2 (PLA 3D850)
Figure 3.7	Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) du
composite im	primé (PLA 3D450 ; 10 % CMC)78
Figure 3.8	Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) du
composite im	primé (PLA 3D850 ; 10 % CMC)79
Figure 3.9	Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) du
composite im	primé (PLA 3D450 ; 10 % EPN)
Figure 3.10	Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) du
composite im	primé (PLA 3D450 ; 10 % BC)
Figure 3.11	Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) du
composite im	primé (PLA 3D450 ; 10 % CMC traité)
Figure 3.12	Observation de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une
pièce imprim	ée ayant différents degrés d'adhésion
Figure 3.13	Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) des
composites (	PLA 3D450 ; 10 % CMC ; injecté) (a) et (PLA 3D450 ; 10 % CMC ;
imprimé) (b)	
Figure 3.14	Effet de la matrice sur le module d'élasticité en traction des composites
imprimés ren	forcés par 10 % de fibres
Figure 3.15	Effet de la matrice sur la contrainte maximale en traction des
composites in	nprimés renforcés par 10 % de fibres

Figure 3.16	Effet de la teneur en fibres sur le module d'élasticité en traction des
composites im	primés en PLA 3D450
Figure 3.17	Effet de la teneur en fibres sur la contrainte maximale en traction des
composites im	primés en PLA 3D45090
Figure 3.18	Effet de la teneur en fibres sur la déformation à la rupture en traction
des composites	s imprimés en PLA 3D45091
Figure 3.19	Effet du traitement des fibres sur le module d'élasticité en traction des
composites im	primés en PLA 3D450 renforcés par 10 % de fibres93
Figure 3.20	Effet du traitement des fibres sur la contrainte maximale en traction
des composites	s imprimés en PLA 3D450 renforcés par 10 % de fibres93
Figure 3.21	Effet du procédé de fabrication sur le module de Young en traction du
PLA 3D450 (F	P1) et ses composites renforcés par 10 % de fibres (CMC, BC, EPN).95
Figure 3.22	Effet du procédé de fabrication sur la résistance maximale en traction
du PLA 3D450	0 (P1) et ses composites renforcés par 10 % de fibres (CMC, BC, EPN)
Figure 3.23	Effet du procédé de fabrication sur la déformation à la rupture en
traction du PLA	A 3D450 (P1) et ses composites renforcés par 10 % de fibres (CMC, BC,
EPN)	
Figure 3.24	Effet de la teneur en fibres sur le module d'élasticité en flexion des
composites im	primés en PLA 3D45098
Figure 3.25	Effet de la teneur en fibres sur la contrainte maximale en flexion des
composites im	primés en PLA 3D45098
Figure 3.26	Effet de la teneur en fibres sur la déformation à la rupture en flexion
des composites	s imprimés en PLA 3D45099
Figure 3.27	Effet de la matrice sur l'énergie d'impact des composites imprimés
renforcés par 1	0 % de fibres
Figure 3.28	Effet de la teneur en fibres sur l'énergie d'impact des composites
imprimés en P	LA 3D450

Figure 3.29	Effet du traitement des fibres sur l'énergie d'impact des composites
imprimés en PI	A 3D450 renforcés par 10 % de fibres
Figure 3.30	Effet du procédé de fabrication sur la déformation à la rupture en
traction du PLA	3D450 (P1) et ses composites renforcés par 10 % de fibres (CMC, BC,
EPN)	
Figure 3.31	Effet de la matrice sur le gain massique (a) et le gain volumique (b)
des composites	imprimés renforcés par 10 % de fibres106
Figure 3.32	Effet de la teneur en fibres sur le gain massique (a) et le gain volumique
(b) des compos	ites imprimés en PLA 3D450108
Figure 3.33	Effet du traitement des fibres sur gain massique (a) et gain volumique
(b) des compos	ites imprimés en PLA 3D450 renforcé par 10 % de fibres110
Figure 3.34	Profile de pores entre les couches d'une éprouvette imprimée (Lay et
al., 2019)	
Figure 3.35	Effet du procédé de fabrication sur le gain massique (a) et gain
volumique (b) d	du PLA 3D450 et ses composites renforcés par 10 % de fibres112
Figure 3.37	Œuvres imprimées 3D en PLA chargé par des fibres de CMC (a) et de
BC (b). De la se	érie Villes Migratoires (2019-2021). Installation in situ en périphérie de
Rouyn-Noranda	a en Abitibi-Témiscamingue au Québec. Dimensions variables. (Design
et crédit photog	graphique par Martin Beauregard)114
Figure 3.38	Photos d'accessoires imprimés en PLA chargé par des fibres de EPN.
Figure 3.39	Photos d'accessoires imprimés en PLA chargés par des fibres de BC .

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA (Berthé,	
2010)		
Tableau 1.2	Répartition moyenne en % des différents composés structuraux des	
résineux et feui	llus (Avat, 1993)12	
Tableau 1.3	Les différentes dérivées de cellulose (Moon et al., 2011)17	
Tableau 2.1	Propriétés générales et recommandations d'utilisation du PLA Ingeo	
3D450 et 3D85	0	
Tableau 2.2	Caractéristiques des fibres naturelles CMC, BC et EPN45	
Tableau 2.3	Composition des matériaux produits	
Tableau 2.4	Paramètres d'extrusion des composites49	
Tableau 2.5	Paramètres d'impression 3D	
Tableau 2.6	Paramètres d'injection des composites53	
Tableau 2.7	Normes utilisées pour la caractérisation mécanique des composites	
bois polymères		
Tableau 3.1	Résultats des analyses de variance (ANOVA) avec les valeurs de F et	
leurs significations pour chaque source de variation pour les propriétés mécaniques et		
physique		

## LISTE DES ACRONYMES

- ABS : Acrylonitrile butadiène styrène
- an : Résilience
- ANOVA : Analyse de variance
- APS ou KH-550 : γ-aminopropyltriéthoxysilane
- ASTM : Association internationale pour les essais et les matériaux

BC : Biochar

- EPN : Bois d'épinette
- CBP : Composite bois-polymère
- CNC : Commande numérique par ordinateur
- DLP : Digital Light Processing
- DSC : Calorimétrie différentielle à balayage
- DTG : Courbe dérivée du thermogramme
- ET : module d'élasticité en traction
- E<sub>F</sub>: Module d'élasticité en flexion
- FA : Fabrication additive
- FDM : modélisation par dépôt de fusion
- FFF : Fabrication par filament fondu
- FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

- GM : Gain massique
- IR : Infrarouge
- ISO : Organisation internationale de normalisation
- L/D : Ratio longueur par diamètre
- CMC : Cellulose microcristalline
- MEB : Microscope électronique à balayage
- MFI : Melt flow index
- pH : Potentiel d'hydrogène
- PLA : Acide polylactique
- RIF : Résidus industriels forestiers
- R<sub>m</sub>: Résistance à la traction
- R<sub>mf</sub>: Résistance à la flexion
- SLA : Stéréolithographie
- SLS : Fusion laser sélective
- STL : Fichier de stéréolithographie
- T<sub>c</sub> : Température de cristallisation
- T<sub>f</sub> : Température de fusion
- ATG : Analyse thermogravimétrique

UV : Ultraviolet

VDW : Van der Waals

X<sub>c</sub> : Taux de cristallinité

 $\mathcal{E}_{R,F}$ : Déformation à la rupture en flexion

 $\epsilon_{\text{R},\text{T}}$  : Déformation à la rupture en traction

 $\Delta H_c$ : Enthalpie de cristallisation

 $\Delta H_f$ : Enthalpie de fusion

 $\omega$ : Fraction massique

### RÉSUMÉ

Actuellement le procédé d'impression 3D avec fabrication par filament fondu (FFF) ne cesse de se développer. Néanmoins, il a été toujours appelé par abus de langage le prototypage rapide. Ainsi, un enjeu d'amélioration des faibles propriétés mécaniques des pièces imprimées est à l'origine de la problématique de ce projet. Auprès de ce défi, la forte tendance à substituer les matières plastiques pour un développement durable attire l'attention sur l'implication des matériaux écologiques dans la vie industrielle. Dans cette perspective, s'inscrit l'objectif de développer des composites biosourcés par impression 3D par FFF. La stratégie suivie pour améliorer les propriétés faibles de la pièce imprimée consiste à créer des biocomposites ayant une matrice en acide polylactique (PLA) chargée par des fibres de (cellulose microcristalline (CMC), biochar (BC), bois d'épinette (EPN)). De ce fait, une série de filaments en biocomposite a été développée et imprimée après une optimisation des paramètres de l'imprimante FFF. Les éprouvettes des différents mélanges sont fabriquées dans le but de tester les facteurs suivants : 1) le type de charge ; 2) la teneur en charge ; 3) l'ajout d'un traitement sur les fibres ; 4) le type de matrice. Puis, on s'est intéressé à une étude compréhensive des effets de ces facteurs sur les propriétés thermiques, physiques et mécaniques des éprouvettes. Les biocomposites à 5 % de BC ont dépassé le module de Young du polymère vierge imprimé, ainsi que la résistance maximale à la traction. Aussi, l'application d'un traitement sur les fibres a amélioré la résistance à la traction et à la flexion, tout en facilitant le procédé de mise en forme du matériau. L'addition de 15 % de charge de CMC ou EPN, sert à bonifier les modules de Young en traction et en flexion, mais diminue les performances du polymère face aux chocs et à l'humidité. Finalement, on a clôturé par une analyse comparative entre les propriétés mécaniques et physiques des éprouvettes fabriquées par impression 3D et par injection. Les produits de moulage par injection ont présenté généralement les meilleures performances. Mais, contre les attentes la déformation maximale à la rupture et la ténacité des composites imprimés sont comparables à ceux injectés. Les résultats sont mis en évidence par des observations microscopiques qui ont permis de souligner la structure interne des éprouvettes et la nature des liaisons interfaciales fibre/matrice.

**Mots clés :** fabrication par filament fondu, biocomposite, agent de couplage, 3aminopropyl triéthoxysilane, acide polylactique, cellulose microcrystalline, biochar, fibres de bois, stabilité thermique, propriétés mécaniques, stabilité dimensionnelle et moulage par injection.

#### ABSTRACT

The 3D printing process with fused deposition modeling (FFF) is continuously developing. Nevertheless, it has always been called by abuse of language the quick prototyping. Thus, a challenge of improving the low mechanical properties of the printed parts creates our project problem. In addition to this challenge, the strong tendency to substitute plastics for sustainable development draws attention to the involvement of ecological materials in industrial life. In this perspective, the objective to develop bio-sourced composites for 3D printing by FFF is inscribed. The strategy followed to overcome the limited performance of the printed part is to create biocomposites with a polylactic acid (PLA) matrix loaded with fibers of (microcrystalline cellulose/biochar/spruce wood). Therefore, a series of biocomposite filaments were developed and printed after optimizing the parameters of the FFF printer. The specimens of the different mixtures are manufactured to test the following factors: 1) the type of filler; 2) the filler content; 3) the addition of treatment on the fibers; 4) the type of matrix. Then, a comprehensive study of the effects of these factors on the thermal, physical and mechanical properties of the specimens was carried out. The biocomposites with 5 % BC exceeded Young's modulus of the printed raw polymer and the tensile strength. Also, fibers treatment improved the tensile and flexural strength while facilitating the processability of the material. The addition of 15 % CMC or EPN filler improves the tensile and flexural Young's modulus but destroys the polymer's performance on impact and moisture tests. Finally, a comparative analysis was concluded between the mechanical and physical properties of the specimens manufactured by 3D printing and injection molding. The injection molding products generally presented the best performances. But, against expectations, the deformation at break and the toughness of the printed composites reached the properties of the same formulas injected. The results are highlighted by microscopic observations that underline the structure of the specimens and the nature of the fiber/matrix interfacial bonding.

**Keywords:** fused deposition modelling, biocomposite, coupling agent, 3-aminopropyl triéthoxysilane, polylactic acid, microcrystalline cellulose, biochar, wood fibers, thermal stability, mechanical properties, dimensional stability, and injection molding.

#### INTRODUCTION

La fabrication additive a apparu en 1970 avec le brevet de C. Hull sur le processus de stéréolithographie (SLA) (Leon et al., 2016). Depuis, plusieurs techniques permettant la mise en forme des pièces par ajout de matière ont été développées. De nouvelles nations ont apparu menant des politiques d'investissement, notamment dans les États-Unis par l'établissement de quinze centres d'innovations dans le but de déployer les technologies de fabrication additive. Selon le rapport de Caffrey et al. (2016), le marché de ces technologies devrait atteindre 21 milliards de dollars d'ici à la fin de l'année 2021.

La fabrication additive par extrusion de matière appelée FDM ou FFF est la technique la plus populaire. Cette affirmation est fondée sur l'occupation des imprimantes FFF les sept premières places des machines de fabrication additive les plus utilisées au monde (Leon et al., 2016). Le procédé d'impression par FFF, développé par Crump (1992) à Stratasys, consiste à extruder des filaments généralement en polymères à travers une buse de façon à former couche par couche des objets en trois dimensions.

La technologie de la fabrication additive par extrusion de filament, inventée depuis des décennies, n'a pas cessé de s'étendre. En étant étroitement liée à la réalisation des prototypes et de démonstrateurs, elle était appelée par abus de langage le prototypage rapide. Ce procédé est distingué par des points forts comme son aptitude de produire des formes complexes et son court temps de fabrication. Malgré ces avantages, l'utilisation de cette technique dans la production des pièces fonctionnelles était freinée (Mohamed et al., 2015) pour plusieurs raisons. On peut citer que cette technologie est attachée à la production des faibles séries moins onéreuses. Mais, la raison la plus intéressante est la faiblesse des propriétés mécaniques des pièces imprimées en

comparaison avec celles fabriquées par des procédés conventionnels (Wendel et al., 2008). Particulièrement par rapport au moulage par injection, les objets pleins imprimés ont généralement une élasticité inférieure par la faute d'une défaillance prématurée causée par le délaminage des couches. Mais, la faible densité des produits d'impression reste un avantage qui crée de la fabrication par FDM un procédé idéal pour les applications légères (Wang et al., 2019).

Ce type de fabrication récent montre une progression fulgurante en termes de qualité de la pièce, du coût et du matériau utilisé (Wohlers et al., 2015). Récemment, la recherche était poussée vers le développement des matériaux et des procédés d'impression afin d'obtenir des pièces pleinement fonctionnelles (Lindemann et al., 2015). Cet enjeu majeur dépasse la compréhension du mécanisme physico-chimique du procédé pour arriver à la recherche de nouveaux matériaux écologiques et durables ayant de hautes performances.

Sans doute, les polymères thermoplastiques sont les matériaux clés pour la fabrication additive. Ils représentent un grand potentiel d'innovation dans différents secteurs industriels (emballage, automobile, etc.) grâce à leurs propriétés rhéologiques adaptables au bon fonctionnement du procédé. Cependant, l'exploitation des thermoplastiques purs n'a pas résolu le grand problème des performances mécaniques. D'où vient l'idée de l'ajout de charge ou de renfort à un polymère comme l'une des voies de développement dans la fabrication du filament pour la FFF.

Tant de travaux sont réalisés sur le renforcement des polymères dans la littérature (fibres de carbones, fibres de verre, fibres de bois, etc.). Suite à des politiques législatives strictes, de nombreuses industries ont été empêchées de travailler sur de nouveaux dérivés de ressources non renouvelables (Holbery et al., 2006). Ces restrictions ont réorienté la planification stratégique de nombreuses entreprises industrielles et la recherche scientifique dans le domaine des composites vers l'économie verte (McCormick et al., 2013).

Se diriger vers l'utilisation des fibres naturelles comme un choix de renfort pour le nouveau matériau d'impression 3D est devenu de plus en plus apprécié. Ces fibres sont caractérisées par leurs aspect biodégradable et coût minime (Faruk et al., 2012; Ku et al., 2011). Bien que les résidus organiques soient disponibles en abondance, ils présentent une variété d'inconvénients en tant que renforts pour le polymère tel que : l'incompatibilité avec la matrice, la faible résistance à l'eau et la mauvaise dispersion de façon à former des agrégats lors du traitement (Faruk et al., 2012). Ces désavantages nous obligent alors à envisager des solutions pour surmonter ces limitations comme l'incorporation des additifs (agents de couplage) avec l'utilisation des résidus organiques dans les formulations du composite (Lu et al., 2000).

Finalement, l'objectif principal de ce projet est de développer des composites à base d'un polymère biodégradable renforcé par des résidus de l'industrie forestière (RIF) pour impression 3D par FDM et d'optimiser leur stabilité dimensionnelle et propriété mécanique. Des implications du travail sont évoquées par une création de nouvelles formes de matérialité fabriquée à base de ces biocomposites.

## CHAPITRE 1 : REVUE À LA LITTÉRATURE

#### 1.1 Introduction

Un état de l'art général concernant les matériaux de l'étude et le procédé de fabrication additive est décrit dans ce premier chapitre. Le premier objectif est de définir les matrices polymériques, le renfort naturel et la modification des fibres naturelles afin de mieux comprendre la problématique de l'incorporation de la charge dans un polymère. Le deuxième objectif est d'intégrer les biocomposites (PLA + biofibre) dans la fabrication additive par extrusion de filament. L'étude bibliographique de ce procédé passe en revue ses différents paramètres et leurs impacts ainsi que les matériaux utilisés. Les récentes optimisations faites sur les composites sont aussi détaillées dans le but d'aborder de meilleures propriétés avec les biocomposites produits.

#### 1.2 Les matrices polymériques

De nombreux objets que nous utilisons quotidiennement sont fabriqués à partir de polymères. Ces derniers sont connus par leur structure carbonée et peuvent être décrits par leurs longues molécules comptant des unités structurelles répétitives. Ces unités sont liées entre eux par des liaisons covalentes appelées des monomères ou des macromolécules (Lafaye, 2002). Les propriétés chimiques des polymères dépendent de la taille des molécules qu'ils leur composent, ce qui engendre une faible résistance en cas de courte chaine moléculaire (Gao et al., 2006).

À partir de la disposition atomique des chaines, les polymères peuvent être soit cristallins, semi-cristallins ou amorphes. Les polymères cristallins (Figure 1.1a) possèdent une disposition atomique d'ordre régulier, d'où ce polymère se classifie le plus résistant, mais le moins tenace (faible résistance aux chocs). Les polymères amorphes (Figure 1.1b) ont un arrangement atomique irrégulier, de façon à ne pas avoir

l'aptitude de former des cristaux de manière ordonnée. Donc, ce deuxième type est plus mou contrairement aux cristallins, ayant de bonnes ténacités ainsi qu'une grande résistance en torsion. Les polymères semi-cristallins (Figure 1.1c) sont construits d'un mélange de polymères cristallins et amorphes : ces polymères deviennent des liquides de faible viscosité lorsqu'ils sont exposés à des températures élevées, ce qui facilite leur mise en forme. Ce dernier type est le plus grand groupe de polymères commerciaux puisqu'ils sont, aussi résistants que les cristallins et flexibles que les amorphes (Khan et al., 2006).



Figure 1.1 Arrangement atomique d'un polymère

Les polymères peuvent être utilisés comme une matrice afin de former des composites bois-polymère. Cette matrice polymérique peut être soit un thermoplastique ou un thermodurcissable, sélectionnée selon les caractéristiques (physiques, mécaniques, thermiques) cherchées dans le produit à élaborer (Fontanille et al., 1994).

#### 1.2.1 Les polymères thermodurcissables

Les thermodurcissables sont produits à la suite de l'intervention d'une polymérisation irréversible. Ce produit est formé par des chaînes carbonées liées les unes aux autres par des ramifications. Les polymères thermodurcissables sont souvent préparés par une réticulation entre la résine et le catalyseur sous l'action de la chaleur. Ils sont appelés aussi agents collants, permettent l'adhésion dans les composites renforcés par les fibres naturelles (Michaud, 2003).

Les résines thermodurcissables utilisées dans les composites peuvent être des époxydes (EP), des polyesters insaturés (UP), Vinylester (VE) et des résines phénol-

formaldéhyde (PF). Ils peuvent être sous la forme d'une poudre solide à mouler ou une résine liquide (Saheb et al., 1999).

#### 1.2.2 Les polymères thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques se composent de chaines dérivées de monomères linéaires ou légèrement ramifiés. Cette forme possède l'aptitude de se ramollir (avoir un glissement entre les chaines) en présence d'un chauffage qui atteint la température de fusion ou dite aussi de ramollissement. Ce polymère conserve alors de manière réversible sa thermo-élasticité initiale ce qui facilite son recyclage et constitue l'un des avantages les plus cherchés de nos jours (Bendimerad, 2019).

Les thermoplastiques peuvent être des matériaux semi-cristallins tels que les polyoléfines (polypropylène, polyéthylène, etc.) ou amorphes comme les polycarbonates (PC) et les acrylonitrile butadiène styrène (ABS) (Razi et al., 1999). Tandis qu'il y a des thermoplastiques qui peuvent être soit amorphes, soit semi-cristallins selon leurs structures stéréochimiques comme l'acide polylactique (PLA) (Gupta et al., 2007).

1.2.2.1 Acide polylactique (PLA)

#### a. Définition et mode d'obtention

L'acide polylactique est un polymère biosourcé, et plus spécifiquement, un polyester thermoplastique linéaire (Slapnik et al., 2016) ayant la structure chimique suivante présentée dans la figure 1.2.



Figure 1.2 La structure chimique du PLA (Gupta et al., 2007)

Ce polymère est à la fois biodégradable, compostable et biocompatible obtenu à partir d'amidon de maïs. Il est produit par deux méthodes : soit par voie chimique ou par voie biologique. Cette dernière, la plus répandue dans les industries, est basée sur la fermentation des sucres, de l'amidon ou d'autres polysaccharides sous l'effet de bactéries qui synthétisent l'acide lactique. Durant ce processus, plusieurs paramètres comme le pH, la température, la pression et même l'agitation du mélange doivent être sous contrôle pour avoir le meilleur rendement en produit pur (Fontanille et al., 2014).

Le PLA peut être synthétisé soit par polycondensation directe (l'acide génère une molécule d'eau lors de sa formation), soit par ouverture du cycle diatonique du lactide (provenant également de l'acide). La molécule de lactide est présentée dans la figure 1.3 sous trois structures. Le DD-lactide est créé uniquement à partir d'acide D-lactique, alors que la création le LL-lactide est fait par un mélange de L-lactique et le LD-lactide. Quant au méso-lactide, il est produit à partir d'une combinaison d'acide D- et L-lactique. Le poly (L-lactide) résulte de la polymérisation d'une teneur en L-lactide supérieure à 93 %. Il est classé dans la catégorie des semi-cristallins. Cependant, si la teneur en L-lactide est comprise entre 50 et 93 %, le polymère résultant est dit amorphe comme l'exemple du D, L-PLA (PLA avec méso-lactide) (Auras et al., 2004). Finalement, le PLA commercial est généralement basé sur un mélange des deux énantiomères dont l'acide L-lactique étant le dominant (Saeidlou et al., 2012).



Figure 1.3 Les structures des deux énantiomères d'acide lactique et les trois structures de lactide à base d'acide lactique (Saeidlou et al., 2012)

Ces deux types de PLA sont utilisés pour diverses applications comme l'emballage des produits agricoles, les matériaux jetables ainsi que dans le domaine médical et

pharmaceutique (Peltzer et al., 2016). L'importance de ce polymère ne cesse d'accroître. Il est devenu récemment le centre d'intérêt de différentes entreprises de l'industrie plastique grâce à ses critères de protection environnementale et la qualité de ses produits. Le PLA est choisi abondamment dans de futurs développements de biomatériaux. Il peut être modifié, ajusté et utilisé comme matrice afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées pour une multitude d'applications dans différentes industries. Par la participation de ce polymère dans plusieurs biomélanges, il peut fournir une plus large gamme de produits possédant de meilleures propriétés. Ces nouveaux matériaux peuvent donner naissance à des extensions dans les procédés de fabrication, le cas de l'impression 3D.

#### b. Propriétés

Les propriétés mécaniques du PLA varient de matériaux souples et élastiques à des matériaux rigides et à haute résistance, tout dépend du poids moléculaire (Auras et al., 2011; Farah et al., 2016). La résistance à la traction du PLA semi-cristallin est comprise entre 50 et 70 MPa, l'allongement à la rupture est de 1 à 10 % et le module de Young dépasse 2 GPa selon la catégorie (Auras et al., 2011).

 Tableau 1.1
 Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA (Berthé,

Propriétés	PLA
Densité	1,25
Température de transition vitreuse (°C)	58
Cristallinité (%)	25 - 46
Biodégradabilité à 60 jours en compost (minéralisation en %)	100

Généralement le PLA est stable thermiquement jusqu'à 300 °C. En dépassant cette température, on risque la dégradation du polymère qui engendre la formation d'un résidu carboné et des espèces volatiles. La température de transition vitreuse est autour

de 60 et 70 °C. Elle est suivie d'un comportement de fusion excédant 150 °C (Gupta et al., 2007).

#### c. Avantages

Plusieurs points forts font du PLA un polymère très répandu dans différentes applications industrielles comme :

*Le respect de l'environnement :* Étant dérivé de ressources naturelles et renouvelables comme le maïs, le blé, ou le riz, le PLA est biodégradable, compostable et recyclable. Sa durabilité et son respect de l'environnement sont les caractéristiques qui permettent au PLA d'être classé parmi les biopolymères (Favis, 1991).

*La biocompatibilité* : Un matériau biocompatible ne produit pas des effets toxiques ou cancérogènes dans les tissus locaux ce qui fait du PLA un choix potentiel pour les applications biomédicales.

*La transformabilité* : En comparaison à d'autres biopolymères tels que le poly (hydroxy alkanoates) (PHAs), le poly (glycol d'éthyle) ou le poly (caprolactone) (PCL), le PLA est caractérisé par une meilleure mise en forme et transformation thermique (Ahmadi et al., 2004).

*L'énergie de production* : Le PLA exige de 25 à 55 % moins d'énergie de production en comparaison aux polymères de ressources fossiles. Cette énergie peut évoluer jusqu'à 10 % au futur (Assassi, 2010). En effet, l'emploi d'énergie inférieure rend l'utilisation du PLA potentiellement avantageuse surtout en termes de coût de production.

#### d. Inconvénients

Le PLA possède une excellente biocompatibilité, une facilité de mise en forme et de transformation thermique, et une minime consommation d'énergie. Bien que les avantages de ce bioplastique écologique soient nombreux, il compte des inconvénients qui peuvent limiter son utilisation dans certains domaines.

*Faibles performances mécaniques:* Le PLA est un matériau très fragile de façon que son maximum d'élongation à la rupture ne dépasse pas 10 % et garde une faible dureté qui limite son utilisation (Pagga et al., 1996).

*Lente dégradation :* La dégradation du PLA se fait par l'hydrolyse de ses groupes ester. Elle possède une forte relation avec plusieurs propriétés comme sa cristallinité, son poids moléculaire, sa diffusion dans l'eau et sa teneur en stéréo-isomère. Bonhomme et al. (2003) prouve que cette relation conduit à une longue durée de vie qui pourrait atteindre des années traduites par un faible taux de dégradation.

*Manque de groupes réactifs de chaînes latérales* : Le PLA est chimiquement inerte (pas groupes réactifs de chaînes latérales). Ce manque rend la modification de sa surface de plus en plus difficile.

Comme indiqué précédemment, les propriétés barrière peuvent souvent être améliorées en ajustant des paramètres de traitement (vitesses d'étirage et de refroidissement) ou en modifiant les formulations des matériaux (utilisation d'additifs organiques et/ou inorganiques).

#### 1.3 Le renfort naturel

L'utilisation des fibres naturelles attire l'attention des scientifiques grâce aux multiples avantages qu'elles offrent en comparaison avec les renforts traditionnels (Schneider et al., 1995). Le choix des fibres naturelles comme fibres de renfort est en expansion suite à leur caractère biodégradable ainsi que leur aspect renouvelable. On ne peut pas nier que ce type de renfort a des propriétés spécifiques élevées (faible coût et densité plus importante que le polymère). Mais il est caractérisé aussi par un grand désavantage de compatibilité avec la matrice.

Plusieurs études ont été menées sur l'amélioration de la fabrication des composites à haute teneur de fibre végétale avec des procédés conventionnels (moulage par injection et thermoformage). Récemment, l'axe de l'utilisation des biocomposites apparaît aussi

dans le procédé d'impression 3D. Dans ce projet on s'intéresse à produire de nouveaux composites à base de fibres de EPN, CMC et BC, prédestinée à l'impression 3D par extrusion de filament.

#### 1.3.1 Les fibres de bois

Le bois, étant un matériau facile à transformer, contient des fibres ayant l'aspect hydrophile, non abrasif et issu d'une source renouvelable. Chacun de ces composants détient une structure complexe, contenant principalement une paroi cellulaire primaire et trois parois cellulaires secondaires. La paroi cellulaire est composée principalement de trois composants qui sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Cette paroi agit comme un composite de façon que la lignine et l'hémicellulose prennent le rôle de la matrice, alors que le renfort est composé des molécules de celluloses qui forment les microfibrilles (Dittenber et al., 2012; John et al., 2008b).



Figure 1.4 Structure de bois avec des observations multiéchelles (Benziman et al., 1980)

Cependant, le bois est un matériau très variable et sa composition chimique est assez complexe. Les proportions en cellulose, hémicellulose et lignine varient d'une essence à une autre, mais on peut les regrouper en deux grands types d'essences : les résineux et les feuillus.

Constituants ( $\omega$ %)	Résineux	Feuillus
Cellulose	42±2	45±2
Hémicellulose	27±2	30±2
Lignines	28±2	20±2
Extractibles	3±2	5±2

Tableau 1.2Répartition moyenne en % des différents composés structuraux des<br/>résineux et feuillus (Avat, 1993)

#### 1.3.1.1 Cellulose

En 1838, Anselme Payen a identifié que la paroi cellulaire de la plante est généralement constituée par la même substance nommée cellulose (Kritschewsky, 1985). Le degré de cristallinité de cette composante est de l'ordre de 60 % à 70 % et représente entre 41 % et 45 % en poids du bois sec (Biganska, 2002).

Cet homopolysaccharide possède une forme linéaire, sa formule est  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , ayant un degré de polymérisation qui varie entre 200 et 3000. Les unités de ce dernier s'appellent glucose. Ils sont rattachés les uns aux autres par l'intermédiaire des liens de type  $\beta$ -1,4-glucosidique (Figure 1.5).



Figure 1.5 Structure chimique de la cellulose (Bledzki et al., 1999)

La cellulose n'a pas seulement l'avantage de la bonne résistance aux attaques chimiques, mais aussi elle est considérée comme la première responsable sur les caractéristiques mécaniques de la fibre de bois. Ceci explique l'utilisation des matériaux à base de la cellulose et ses dérivés depuis 150 ans dans différentes applications telles que la production de biomatériaux, de papier et les produits pharmaceutiques (Souza et al., 2004).

#### 1.3.1.2 Hémicellulose

Les hémicelluloses sont des substances présentes entre les microfibrilles de cellulose. Contrairement à ce dernier, ils jouent le rôle d'une matrice et ne représentent que de 20 à 35 % du bois sec (Biganska, 2002; Zeitoun, 2011). En fait, l'hémicellulose, ayant la formule chimique ( $C_6H_{10}O_5$ )<sup>n</sup> se trouve sous la forme d'une chaîne courte et non linéaire. Son bas degré de polymérisation de 10 à 100 fois plus faible que la cellulose explique sa grande aptitude de solubilité (Sauriol, 1993). Alors, le polymère constitue la partie hydrophile du bois. Il représente une sensibilité élevée suite à la variation de l'humidité donc la plus importante responsabilité en cas de gonflement.

Ce dernier est classé parmi les hétéropolysacharides. Il est constitué de différents sucres : les pentoses, les hexoses, les désoxyhexoses et les acides uroniques (Figure1.6).



Figure 1.6 Structure moléculaire de l'hémicellulose (Pandey, 1999)

Les proportions des hémicelluloses, qui ont une structure majoritairement amorphe, dépendent étroitement du type d'essence, par exemple : le taux en ce polymère est moins important dans les résineux (sous forme des mannoses) que dans les feuillus (principalement des xyloses) (Zeitoun, 2011).

#### 1.3.1.3 Lignine

La lignine est un biopolymère très abondant qui contribue à la cémentation des différents composants de la paroi cellulaire de façon à lui donner la pérennité ainsi que la résistance. Ce polymère tridimensionnel est constitué de trois unités monomères phénoliques : l'alcool p-coumarylique, l'alcool sinapylique et l'alcool coniférylique (Figure 1.7) (Stevanovic et al., 2009).



Alcool p-coumaryliqueAlcool sinapyliqueAlcool coniféryliqueFigure 1.7Les monomères de la lignine (Stevanovic et al., 2009)

La teneur en lignines, pour les résineux et les feuillus est respectivement de 25 - 35 % et 18 - 25 % (Stevanovic et al., 2009). Malgré sa quantité qui ne dépasse pas 35 % dans le bois, il y joue deux rôles très importants (Ek et al., 2009):

En premier lieu, la lignine tend à rendre la paroi cellulaire de plus en plus imperméable de façon à limiter le gonflement de la paroi dans l'eau et maintenir l'hydrophobicité du bois. En deuxième lieu, ce polymère peut représenter une barrière aux attaques chimiques. Il empêche la dégradation microbienne et rend le bois résistant davantage face aux attaques des microorganismes.

#### 1.3.2 Les renforts utilisés

#### 1.3.2.1 Bois d'épinette

Le bois d'épinette, qui représente la principale espèce de bois de l'est du Canada, reçoit une attention considérable en tant que charge de durcissement des polymères par rapport aux autres fibres (Sjostrom, 1993). Les essences de bois couramment utilisées comprennent les résineux (pin, épinette) et les feuillus (hêtre, bouleau, eucalyptus). L'essence mère des fibres peut affecter les propriétés des composites. Aussi, le processus d'obtention de fibres (mise en pâte ou broyage par marteaux) peut altérer, également, le matériau produit. Les fibres du bois choisi sont fabriquées par broyage d'une essence d'épinette (EPN). Ce choix est basé sur : 1) Schroeder (1972) affirme que les résineux subissent moins de rétrécissement et gonflement que les feuillus en contact avec l'eau ; 2) les fibres d'épinette offrent de meilleures propriétés mécaniques et stabilité thermique aux biocomposites que les fibres d'hêtre ou de peuplier (Agnantopoulou et al., 2012).

#### 1.3.2.2 Le biochar

Il existe plusieurs procédés de conversion thermochimique, dont la torréfaction, la pyrolyse, la gazéification et la combustion, qui permettent de transformer la biomasse lignocellulosique en produits à différents états de phase (solides, liquides et gazeux). La matière solide, produite par pyrolyse ou gazéification, est appelée biochar (BC) selon la définition de l'initiative internationale des biochars (IBI, 2012).

La pyrolyse est considérée comme endothermique sous l'effet de la chaleur. Elle est le processus de conversion thermique le plus courant pour la production du biochar à partir de la biomasse. Lorsque la température de combustion atteint entre 350 °C et 550 °C, la décomposition thermique des constituants polymériques dans la biomasse commence (Hau, 2016).

La composition du produit de pyrolyse dépend non seulement de la source de biomasse initiale, mais également des conditions de réaction durant le processus tel que la vitesse de chauffage, le temps de rétention et la température maximale de traitement thermique. Ce dernier s'opère suivant deux grands procédés, la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide selon la vitesse de chauffage et le temps passé dans le réacteur (Dehkhoda, 2016). Au cours de la pyrolyse, la biomasse est chauffée (1 - 20 °C/min) en absence d'oxygène à une température relativement basse ( $\approx 400$  °C). À l'antiquité la formation du charbon de bois dure plusieurs jours. Toutefois, grâce au développement technologique actuel, le temps de séjour de la biomasse pendant la pyrolyse lente est de quelques heures dépendamment des propriétés de biochar visées. Ce temps de résidence ne dépasse pas 5 secondes dans le cas de la pyrolyse rapide (Brewer et al., 2009). Cependant, la quantité de biochar produits, formés par pyrolyse lente, atteint jusqu'à environ 50 % du poids de la biomasse initiale au lieu de seulement 25 %, le cas le plus favorable de la pyrolyse rapide (Mohan et al., 2006).

L'intérêt de l'utilisation des fibres de biochar augmente essentiellement grâce à ses propriétés caractéristiques telles que : la forte teneur en carbone, la grande surface spécifique, la porosité et les capacités d'adsorption (Xie et al., 2015). Ces propriétés exceptionnelles élargissent le domaine d'application du biochar comme charge dans les composites bois-polymère (CBP). Les avantages de cette fibre présentent une idée récente de valorisation des résidus de l'industrie forestière de manière durable et efficace (Das et al., 2018).

#### 1.3.2.3 La cellulose microcristalline

La cellulose microcristalline (CMC) est une cellulose partiellement dépolymérisée préparée à partir d' $\alpha$ -cellulose par hydrolyse acide. L' $\alpha$ -cellulose est obtenue à partir de fibres végétales telles que la pâte de bois et le coton. Elle est traitée avec des acides minéraux qui dissolvent la région amorphe des chaînes cellulosiques tout en laissant la partie cristalline intacte.

Aujourd'hui, la CMC est commercialisée avec différentes tailles de particules de 20 à 200 µm. Ce type de fibre est largement utilisée dans l'industrie pharmaceutique comme liant inactif dans les comprimés de médicaments (Ahlgren, 1995).
Les particules de cellulose se diffèrent par le type de particules à extraire, les matières sources et la méthode d'extraction. Chaque type de particule se distingue par sa taille, sa morphologie, sa cristallinité et ses propriétés caractéristiques.

Le terme des nanoparticules de cellulose (CN) est utilisé souvent dans les travaux de recherches pour désigner plusieurs types de particules ayant une dimension à l'échelle nanométrique. On peut citer aussi les exemples : microfibrille de cellulose (MFC), nano fibrille de cellulose (NFC), cellulose nano cristalline (CNC). Chacune des dérivées de la cellulose possède sa propre taille et cristallinité (Tableau1.4).

Types des particules	Longueur (µm)	Largeur (nm)	Hauteur (nm)	Cristallinité (%)
CMC	10 - 50	10 - 50	10 - 50	80 - 85
CMF	0,5 - 10	10 - 100	10 - 100	51 - 69
NFC	0,5 - 2	4 - 20	4 - 20	-
CNC	0,05 - 0,5	3 - 5	3 - 5	54 - 88

Tableau 1.3Les différentes dérivées de cellulose (Moon et al., 2011)

### 1.3.3 La modification des fibres naturelles

Un composite est l'union de plusieurs éléments pour former un matériau unique, et la liaison entre ses éléments est d'un degré très important. Cependant, les fibres naturelles sont incompatibles avec les polymères hydrophobes à cause de la qualité de l'interface fibre/matrice. D'où vient la nécessité de modifier la surface des fibres et optimiser la qualité de cette interface.

Des méthodes physiques et chimiques sont disponibles pour la modification des fibres naturelles. Les méthodes physiques modifient les propriétés structurelles et surfaciques de la fibre et influencent ainsi les liaisons avec les polymères. On peut citer comme exemples : l'étirage, le calandrage, le traitement thermique, le laser, les rayons gamma, les UV, plasma, etc. (Bledzki et al., 1999; John et al., 2008a).

Les méthodes de traitement chimique modifient de façon permanente la nature des parois cellulaires des fibres par greffage de polymères sur les fibres, par réticulation des parois cellulaires des fibres ou par l'utilisation d'agents de couplage (Shimpi, 2017). En effet, la méthode de couplage chimique par agent couplant est basée sur l'implantation d'un troisième élément ayant des propriétés intermédiaires entre celles des deux autres afin d'améliorer cette compatibilité.

Le traitement par le silane, fréquemment utilisé dans la littérature, est suggéré comme solution par Bajwa et al. (2019). Il est choisi pour traiter les fibres (CMC, BC, EPN) grâce à la composition chimique du silane capable de former un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice (Thi, 2011).

#### 1.3.3.1 Traitement par silane

Un alcoxyde de silicium fonctionnalisé appelé par défaut silane, représenté par  $R'-Si(OR)_3$ , est l'un des meilleurs agents de couplage utilisés dans les composites boispolymère. L'un de ses privilèges est son pouvoir de se lier à la fois au polymère hydrophobe (via le groupe organofonctionnel) et à la charge hydrophile (via les groupes hydrolysables). De plus, le traitement du polymère ou de la charge avec des agents de couplage au silane améliore la fluidité du mélange et produit des surfaces plus lisses des composites (Boussehel, 2018).

Plusieurs études ont rapporté l'effet positif de l'utilisation du silane comme l'exemple de l'amélioration de l'adhérence du PLA chargé par le kénaf (Huda et al., 2008) ou de cellulose (Frone et al., 2013), etc.

Parmi les agents de couplage silane utilisés, les aminosilanes et en particulier le  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane (APS ou KH-550) sont les plus largement rapportés dans la littérature (Hasan et al., 2013; Kathi et al., 2009).

En général, l'interaction entre le silane et les fibres naturelles passe principalement par les étapes suivantes (Arkles et al., 1992; Salon et al., 2007) :

*1) Hydrolyse* (Figure 1.8a) : les monomères de silane sont hydrolysés en présence d'eau et de catalyseur (éthanol dans notre cas) afin de produire des groupes silanols réactifs.

2) Condensation (Figure 1.8b) : Au cours du processus d'hydrolyse, la condensation concomitante des silanols a également eu lieu. Cette dernière doit être minimisée à ce stade pour greffer les silanols libres sur les groupes hydroxyles des fibres naturelles utilisés. Le taux de condensation des silanols est contrôlable en ajustant le pH du système d'hydrolyse. Un environnement à pH acide est généralement préférable pour accélérer la vitesse d'hydrolyse des silanes et ralentir la vitesse de condensation des silanols.

3) Adsorption (Figure 1.8c) : Les monomères ou oligomères de silanol réactifs sont physiquement adsorbés sur des groupes hydroxyles de fibres par des liaisons hydrogène sur les surfaces des fibres (revêtement de surface) et/ou dans les parois cellulaires (gonflement des parois cellulaires), qui dépendent de la taille moléculaire des monomères/oligomères de silanol formés.

*4) Greffage chimique de la surface* (Figure 1.8d) : Dans des conditions de chauffage, les liaisons hydrogène entre les silanols et les groupes hydroxyles des fibres peuvent se transformer en liaisons covalentes –Si–O–C– et libérer de l'eau. Les groupes silanols résiduels dans les fibres se condenseront davantage les uns avec les autres. Les liaisons de –Si–O–C– ne sont pas très stables vis-à-vis l'hydrolyse puisque cette réaction est réversible en présence de l'eau.



Figure 1.8 Réactions chimiques du traitement par un alcoxyde de silicium fonctionnalisé (Xie et al., 2010)

Étant donné que la principale réaction des silanols avec les fibres est l'élimination des groupes hydroxyles par liaison covalente, le traitement au silane est une méthode éprouvée pour réduire l'absorption d'humidité. Cependant, comme toute réaction d'agent de couplage, l'efficacité du traitement repose sur deux sites réactionnels

différents : la fibre et la matrice. Non seulement les réactions doivent être soigneusement optimisées, mais elles peuvent ne pas se produire du tout avec certaines résines époxy, ce qui limite l'utilisation de cette méthode de traitement (Loong, 2015).

### 1.4 Les biocomposites PLA/biofibre

Les biocomposites sont classifiés selon leur biodégradabilité, ils peuvent être partiellement ou complètement biodégradables comme le montre la figure 1.9. Les composites partiellement biodégradables sont composés des biofibres agissant comme un renfort pour la matrice qui peut être soit thermoplastique non biodégradable ou thermodurcissable. Au cas où la matrice choisie est biodégradable (un polymère synthétique ou un polymère renouvelable), le composite renforcé par des fibres naturelles devient complètement biodégradable (Drzal et al., 2001; Mohanty et al., 2002). Les polymères renouvelables comportent les plastiques d'amidon, les plastiques de soja, l'acétate cellulosique et le PLA qui représente la matrice des nouveaux biocomposites de ce projet.



Figure 1.9 Classification des biocomposites (Drzal et al., 2001; Mohanty et al., 2002)

#### 1.4.1 La biodégradabilité du biocomposite PLA/biofibre

La biodégradabilité du PLA possède une forte relation avec l'environnement d'exposition. Les conditions environnementales de biodégradation sont nombreuses. On peut manipuler la température, l'humidité, le pH et la présence de micro-organismes de dégradation. Des études ont comparé la biodégradabilité des composites à base de PLA à celle du PLA pur. Selon plusieurs travaux (Alimuzzaman et al., 2014; Islam et al., 2010; Shibata et al., 2003; Wu, 2012), la plupart des composites PLA renforcés de fibres naturelles présentent une biodégradabilité plus rapide par un test d'enfouissement dans le sol que le PLA pur. Bien que les propriétés mécaniques du composite PLA renforcé de fibres naturelles s'améliorent par le traitement de surface des fibres, plusieurs autres études ont indiqué que la biodégradabilité des composites est affectée négativement par les traitements chimiques (Shibata et al., 2003; Wu, 2012). L'ajout de ces agents entraine également des résidus de produits chimiques nocifs dans l'environnement de compostage.

#### 1.4.2 Les avantages et les applications du biocomposite PLA/biofibre

Les composites qui combinent des fibres naturelles à un biopolymère ont connu un développement rapide et attestent de nombreux articles scientifiques, congrès et projets. Ils présentent plusieurs bienfaits qui accélèrent leurs utilisations dans différents domaines. Le premier avantage est que l'inclusion de fibres naturelles remplace le polymère et donc permet de diminuer le coût. Le second avantage est l'amélioration de la résistance mécanique et les propriétés thermiques dans plusieurs cas, ce qui crée de nouveaux terrains d'application pour ce produit. En plus, cette charge possède de bonnes propriétés mécaniques par rapport à d'autres types de fibres (par exemple fibres de verres). Aussi, l'exploitation de ce renfort est plus avantageuse pour les employés qui sont en contact direct avec ces composites. Finalement, le dernier bienfait du biocomposite qu'il encourage la valorisation des déchets et l'économie verte.

La plus grande utilisation du PLA est en premier lieu dans les industries d'emballages. Ce polymère est aussi très utilisé dans diverses applications comme l'isolation thermique, la litière pour animaux, les panneaux acoustiques, les produits absorbants, les géotextiles, les panneaux adhésifs, etc. Mais, actuellement ces produits, ne sont plus fabriqués en PLA vierge. Ils sont construits par des composites en biopolymère renforcé de fibres naturelles, ou en mélange avec d'autres polymères. On peut citer aussi comme application pertinente des biocomposites à base d'un mélange PLA et fibre de kenaf, les pneus de secours du Toyota RAUM (Graupner et al., 2009). Les applications de ce biocomposite touchent maintenant de plus en plus les domaines biomédicales et bio-ingénierie : prenons à titre d'exemples le biocomposite à base de PLA renforcé de soie animale, qui forme un matériau potentiel pour les patients ayant des effets osseux (Cheung et al., 2010).

# 1.5 La fabrication additive

L'association américaine internationale pour les essais et les matériaux (ASTM) et l'organisation internationale de normalisation (ISO) définissent la fabrication additive (FA) comme suit : « ... terme général utilisé pour les technologies qui, sur la base d'une représentation géométrique, créent des objets physiques par ajout successif de matière... ».

Les procédés de FA ou l'impression 3D, à l'opposé de l'usinage qui fabrique les pièces par enlèvement de matière, permettent de fabriquer l'objet par ajout de matériau en couches successives (Guo & Leu, 2013). La figure 1.10 représente une comparaison entre les deux techniques de fabrication par addition et par soustraction de matière. Dans la fabrication par substrat (A), la machine à commande numérique sculpte la pièce dans un bloc plein de matière, alors que dans la FA l'imprimante 3D dépose la matière première couche par couche. Chaque couche est considérée comme une coupe transversale horizontale de l'objet. La diminution des déchets de matériaux, la rentabilité élevée ainsi que l'efficacité de la fabrication des structures complexes par impression 3D représentent les principales causes d'expansion rapide de ce procédé.



Figure 1.10 Fabrication d'une pièce 3D par substrat ou addition de matière

L'objectif fondamental de l'impression 3D est de transformer rapidement une idée en objet réel. Néanmoins, pour obtenir une pièce finie, il y a des étapes indispensables menant à la fabrication d'une pièce par FA résumés dans la figure 1.11 et détaillés cidessous :

1) la création d'un modèle numérique en 3 dimensions ; 2) la conversion vers un fichier de format lisible par le logiciel d'impression 3D (STL) ; 3) le transfert du fichier vers le logiciel responsable de la programmation de l'imprimante ; 4) La découpe du modèle 3D sous forme de centaines couches (coupes transversales) à l'aide de plusieurs paramètres (Simplify 3D) ; 5) la configuration de l'imprimante ; 6) la fabrication de la pièce (impression séquentielle une couche au-dessus de l'autre) ; 7) le retrait de la pièce ; 8) le post-traitement de la pièce ; et 9) l'utilisation de l'objet final.



Figure 1.11 Le procédé d'impression 3D en quelques étapes simplifiées (Bouffaron, 2014)

La mise en forme par impression 3D peut se faire avec plusieurs matériaux tels que les métaux (alliage d'acier, d'aluminium, de titane), les polymères thermodurcissables (époxy, élastomère, etc.), les polymères thermoplastiques (ABS, nylon, etc.), les matériaux composites (PLA-bois, époxy-céramique ...) et les matériaux organiques (cellules vivantes, plâtre, papier, etc.) (Guo et al., 2013). Comme il y a différents matériaux d'impression, il existe aussi un large éventail de méthodes d'impression 3D. Les méthodes les plus répandues sont la stéréolithographie (SLA), la fusion laser sélective (SLS) et la modélisation par dépôt fondu (FFF) (Figure 1.12).



Figure 1.12 Classement de technologies par chiffre d'affaires dans le domaine de la fabrication additive en 2017 (3D Hubs)

# Procédé de frittage par laser (SLS)

La technique d'impression 3D SLS est attribuée à Carl Deckardet et Joe Beamand (ElHassar et al, 2016). Cette technologie est basée sur le fusionnement des particules de poudre avec laser. Les matériaux de ces derniers peuvent être le polystyrène, le nylon, le verre, la céramique ou certains métaux dont le titane, l'acier et l'argent (Bouffaron, 2014). D'abord, les particules sont chauffées dans un bac à une température inférieure à celle de fusion. Puis, ils viennent d'être déposés couche par couche par l'intervention d'un rouleau. Ensuite, il apparaît le rôle crucial du laser, qui fusionne des particules pour chaque couche. Après, le plateau descend pour permettre l'étalement de la couche suivante par le rouleau. Le processus se poursuit jusqu'à ce que la pièce soit complètement imprimée. Enfin, il ne reste que le procédé de finition qui s'effectue par la récupération de la pièce finie et la débarrasser des particules non fusionnées (Figure 1.13). Ces dernières sont capables d'être réutilisées. Mais, la possibilité de mélanger plusieurs particules de différents matériaux n'est possible que si on parvient à garder une composition homogène avec des particules de taille identique (Blum et al., 2017).



Figure 1.13 Représentation schématique du procédé de frittage par laser (SLS) (Wang et al., 2017)

# Procédé de Stéréolithographie

Les deux formes les plus courantes de la stéréolitographie sont la photopolymérisation (SLA) et le Digital Light Processing (DLP). La lithographie stéréo (SLA) est la première technique d'impression 3D introduite par Charles Hull. Cette technologie, par exposition aux ultraviolets (UV) ou à la lumière visible, implique la solidification de la résine photosensible liquide (substance synthétique qui subit une transformation sous l'action de la lumière). Le laser, ultraviolet souvent, frappe la matière de façon qu'elle durcit et forme une couche liée aux couches adjacentes. Couche après couche, comme l'explique la figure 1.14, l'objet final sera construit et la résine photosensible liquide non utilisée reste toujours réutilisable pour d'autres pièces.

Le procédé (DLP) fonctionne de la même façon que le procédé SLA, mais il utilise des faisceaux plus larges pour projeter les sections de l'objet directement dans la cuve de photopolymère.



Figure 1.14 Représentation schématique du procédé de Stéréolithographie (Wang et al., 2017)

Procédé de dépôt de matière fondue (FFF)

La modélisation par dépôt de matière fondue (FFF) est la technique la plus utilisée dans l'industrie ainsi que les universités (Hwang et al., 2015). Ce procédé, inventé par Scott

Crump, fonctionne comme suit : un filament enroulé dans une bobine passe à travers une tête mobile contenant un mécanisme d'entrainement, une chambre chauffante et une buse (Figure1.15). Le processus consiste à faire fondre le matériau dans la chambre chauffée. Une fois la matière est fondue, elle quitte la buse en coulant comme un liquide visqueux sous la pression faite par l'avance continue du filament. Finalement la matière est déposée sur une plateforme plane qui peut être chauffée dépendamment des conditions de fabrication du matériau. Chaque goutte durcit d'une manière immédiate tout en fondant avec les couches inférieures de façon à former tout un objet tridimensionnel couche par couche.

La liste des polymères compatibles à la FFF est soumise à des exigences spécifiques telles que la température de transition vitreuse, la température de fusion et surtout avoir un faible retrait au refroidissement pour conserver les dimensions de l'objet obtenu (Kalsoom et al., 2016). Pour élargir la piste des matériaux utilisés dans la FFF, les composites et les mélanges de polymères sont actuellement très explorés (Liu et al., 2011; Torrado et al., 2015).



Figure 1.15 Représentation schématique de la technologie FFF (Wang et al., 2017)

#### 1.5.1 Le procédé de fabrication par filament fondu

La modélisation par dépôt de fusion (FDM) ou (FFF) est une branche de la fabrication additive. Elle représente une technologie à croissance rapide et couramment utilisée pour des applications de modélisation et avec un degré plus bas de production. La FFF est appelée aussi technologie de prototypage rapide grâce à sa capacité de construire des pièces non fonctionnelles ayant des formes géométriques complexes dans des délais raisonnables (Canessa et al., 2013). L'imprimante FFF est simplement une machine à commande numérique par ordinateur (CNC), portant plusieurs composantes détaillées dans la partie suivante.

L'élément numéro 1 de la figure 1.16 montre le lit d'impression, où la première couche de matière extrudée est collée pour commencer le processus de fabrication de l'objet. Le lit d'impression est généralement une surface en verre, en métal ou en plastique lisse. Le chauffage de cette plaque est une option dans les imprimantes et ceci dépend de la nature du matériau extrudé et son aptitude d'adhérer. L'adhérence de la première couche au plateau chauffé est impérative pour le dépôt de couches séquentielles, donc un adhésif est parfois appliqué pour assurer le collage.

Le deuxième élément illustre le matériau utilisé dans l'impression FDM qui représente communément un polymère thermoplastique enroulé sous la forme de filament. Les matériaux adressés à l'impression par extrusion doivent avoir des propriétés thermiques appropriées, y compris une basse température de liquéfaction pour faciliter leur traitement dans le système d'impression. Ils doivent également être de nature thermoplastique, ceci afin d'être fondus et solidifiés plusieurs fois sans dégradation excessive. Leurs propriétés rhéologiques aux températures d'impression doivent permettre un écoulement et un dépôt en douceur à partir d'une buse de petite taille.

D'un côté mécanique, lorsque le matériau est sous forme solide, ses performances doivent permettre le passage à travers un mécanisme d'entrainement (élément 3 de la

figure 1.16). Ce système utilise généralement des engrenages dentés attachés à des moteurs contrôlables pour introduire le filament dans l'imprimante aux débits souhaités.

L'élément 4 de la figure 1.16 représente l'extrémité la plus chaude de l'imprimante. Cet instrument est le responsable du chauffage du filament à la température d'impression. Cette partie de l'imprimante est constituée d'un élément chauffant en céramique fixé à une buse en laiton ou en acier trempé, avec un orifice généralement de 0,1 à 1 mm de diamètre pour le matériau fondu. L'extrémité chaude accepte le filament alimenté par l'extrudeuse, le chauffe à la température d'impression appropriée et l'éjecte à travers la buse. L'imprimante possède un contrôle tridimensionnel sur la position de cette dernière alors que le moteur de l'élément 3 contrôle la quantité de matière éjectée à chaque emplacement pour former l'objet 3D souhaité.



Figure 1.16 Représentations des composantes principales d'une imprimante FFF (Abdollahi et al., 2019)

### 1.5.1.1 Les paramètres du procédé FFF

Les paramètres du procédé FFF sont nombreux et dépendent du type de l'imprimante utilisée. La figure 1.17 montre les principaux paramètres détaillés sur la première couche de dépôt (Crump, 1992; Schöppner et al., 2011) :

*Le diamètre de buse, D [mm] :* le diamètre de l'embout de la buse qui est aussi le diamètre du matériau extrudé.

*La hauteur de la couche, H [mm] :* L'épaisseur de la couche déposée par l'embout de la buse.

*La largeur de trame, W [mm] (Raster width) :* La valeur de la largeur de la trame du matériau déposé varie selon la taille de l'embout de la buse.

*L'espacement (Air gap) :* C'est l'espacement entre les trames adjacentes sur une même couche. Comme le montre la figure 1.18, un espacement est dit positif quand les trames ne se touchent pas, alors qu'il devient nul quand les trames se touchent sans aucun chevauchement existant. L'espacement peut aussi être négatif quand les trames adjacentes se touchent avec chevauchement.

*L'angle de trame (Raster angle) [•] :* L'angle de trame est dit aussi l'orientation de remplissage. Cet angle, mesuré par rapport à un axe de référence, peut varier de 0 à 180°.

*Le motif de remplissage :* la forme géométrique dessinée par l'embout de la buse pour remplir l'espace vide dans le contour extérieur.

*La densité de remplissage [%] :* La quantité de matériau que l'imprimante dépose à l'intérieur du contour de l'objet imprime.

Le nombre de périmètres extérieurs : Le nombre de contours à l'extérieur de la pièce.

*La direction de fabrication :* La direction dans laquelle la pièce est fabriquée sur le plateau d'impression. La figure 1.19 présente un exemple de trois différentes directions de fabrication d'une éprouvette de traction.

*La vitesse de déplacement X, Y et Z, V<sub>tête</sub> [mm/s] :* La vitesse de déplacement de la buse sans dépôt du fil fondu.

*La vitesse de sortie, V<sub>s</sub> [mm/s]* : La vitesse de dépôt du fil fondu par la buse chauffante.

*La température d'impression, T*<sub>dépôt</sub> [•C] : La température d'extrusion du matériau.

*La température du lit,*  $T_{lit}$  [•*C*] : La température du plateau d'impression chauffé est un paramètre optionnel dans les imprimantes. Le chauffage du lit diminue le gauchissement de la pièce lors de l'impression.

*Les facteurs environnementaux :* L'humidité et la température ambiante sont parmi les facteurs environnementaux qui peuvent altérer la qualité de la pièce.



Figure 1.17 Paramètres de dépôts du procédé FFF sur la première couche (Mohamed et al., 2015)



Figure 1.18 Espacement entre les trames adjacentes (Rayegani et al., 2014)



Figure 1.19 Exemples de directions de fabrications sur un lit d'impression : (a) à plat (b) de côté, et (c) debout (Chacón et al., 2017)

1.5.1.2 Les effets des principaux paramètres de FFF

Faire une impression optimale est un processus complexe, en raison du grand nombre de paramètres à optimiser dépendamment de la qualité visée de l'objet imprimé. Parmi les paramètres cités qui affectent profondément les caractéristiques mécaniques des pièces, on trouve les paramètres liés au remplissage et l'épaisseur de couche. En premier lieu, la densité de remplissage, qui représente la quantité de ports situés dans la pièce, influe de façon directe les caractéristiques de l'objet imprimé. Donc, on peut affirmer que, plus la densité de remplissage est élevée, meilleures sont les propriétés mécaniques. Mais, il ne faut pas oublier qu'en choisissant une densité maximale de remplissage, le coût de fabrication (temps d'impression et consommation de matière primaire) devient très important (Pei et al., 2015; Torres et al., 2016). En deuxième lieu, l'orientation de remplissage ou l'angle de trame est un paramètre influant la mésostructure interne de l'objet imprimé. Un modèle de remplissage  $\pm 45$  °C d'une pièce en PLA a démontré les meilleures propriétés mécaniques par rapport aux deux directions longitudinales et transversales (Afrose et al., 2014).

Le troisième facteur à optimiser est l'épaisseur de couche. En effet, une faible valeur fournit une meilleure précision et une finition de surface lisse davantage (Pei et al., 2015). Cependant, des valeurs plus élevées nécessitent moins de couches pour imprimer l'objet. Ceci engendre moins de défauts introduits et moins de temps de

réalisation, en offrant des pièces plus solides (Torres et al., 2016). Par conséquent, la valeur optimale de l'épaisseur de la couche est un compromis entre la qualité de surface souhaitée, le temps d'impression et les propriétés mécaniques de la pièce. Le problème rencontré dans les travaux déjà faits est que les paramètres mentionnés dans ces travaux ne sont pas généralement applicables, car les résultats d'impression dépendent fortement des imprimantes particulières utilisées et les caractéristiques d'impression.

### 1.5.1.3 Les avantages et les inconvénients de FFF

L'impression 3D par extrusion de filament offre une variété d'avantages en comparaison avec d'autres procédés de fabrication traditionnels. Le premier avantage est la rapidité de production. En effet, la facilité de la conception assistée par ordinateur et l'envoi immédiat à l'imprimante permettent le raccourcissement du temps de production surtout pour les petites séries (Qattawi et al., 2017).

En termes de rentabilité, l'impression FFF est très avantageuse. Le prix de fabrication est incomparable à une matrice de moulage par injection utilisée pour un produit spécifique (Caffrey et al., 2016).

De plus, l'installation des systèmes FFF peut être dans des conditions non spécifiques. Les imprimantes peuvent être placées dans des centres mobiles grâce à leurs petites tailles. Cependant, les machines conventionnelles permettent une production localisée dans des zones éloignées ou inaccessibles. Donc, une imprimante 3D est aussi rentable davantage grâce au grand gain de coût alloué à l'environnement de travail.

Malgré tous ces avantages, la technologie n'est pas adoptée à grande échelle dans l'industrie manufacturière. Cela est dû à une variété d'inconvénients : principalement, la nature de fabrication en couches qui conservent la forme, mais pas les caractéristiques mécaniques des pièces fabriquées par les procédés conventionnels. Donc, si la résistance mécanique est un critère important du produit, l'extrusion par filament fondu ne sera plus le meilleur choix de production. De même, les couches d'impressions laissent une finition de surface rugueuse, ce qui peut représenter un inconvénient en cas d'exigences sur la qualité de surfaces (Qattawi et al., 2017).

Les matériaux disponibles représentent un autre inconvénient important qui empêche l'impression par extrusion de filament de se ramifier dans des domaines innovants. Cette indisponibilité de matière d'œuvre entrante des imprimantes dans les marchés pousse la recherche à produire de nouveaux matériaux qui améliorent les caractéristiques des pièces imprimées et contribuent au développement de ce procédé afin de s'imposer avec les technologies conventionnelles.

#### 1.5.1.4 Les matériaux utilisés dans la FFF

Plusieurs projets se concentrent sur les systèmes matériels, les paramètres logiciels ou les processus d'impression afin d'améliorer la technologie FDM. Le travail dans ces domaines est, sans doute, important pour une mise en œuvre accrue du procédé et une amélioration progressive des imprimantes. Mais, une autre classe de progrès peut offrir de vastes possibilités d'innovation et de nouvelles applications de la technologie FFF, qui est le développement du côté matériau d'impression.

### a. Matériaux traditionnels de la FFF

Actuellement, plusieurs chercheurs se focalisent sur l'amélioration des matériaux utilisés en FFF afin de récompenser le manque de matériaux de fabrications d'objets fonctionnels et conférer aux pièces produites de meilleures performances et utilités.

Le brevet original pour la technologie FFF énonce une variété de paramètres importants, que le matériau devrait posséder. « Le matériau est de préférence un matériau qui fondra à une température présélectionnée et se solidifiera rapidement sans distorsion de rétrécissement lors de l'adhésion à la couche précédente. » L'auteur énumère une variété de matériaux pouvant répondre à ces critères, notamment « les cires, les résines thermoplastiques et les métaux » (Crump, 1992). Chacun des

matériaux mentionnés dans le brevet a été étudié pour une utilisation dans la technologie FFF avec différents degrés de succès.

La cire était utilisée comme un matériau d'impression par extrusion de filament, mais l'adhésion au lit présentait un grand problème. Tout compte fait, les chercheurs ont découvert que l'impression à la cire peut être plus adaptée au processus d'impression à jet d'encre (Bhola et al., 1999).

L'impression du métal se fait généralement par des techniques à base de poudre et d'intervention de laser comme le dépôt de métal par laser (LMD). L'objet dans le cas d'impression par FFF est le résultat des systèmes à haute puissance nécessaires pour liquéfier le métal. Cela produit des obstacles de modélisation par le métal en fusion et des difficultés de contrôle de la géométrie des impressions métalliques (Gibson et al., 2014).

Le verre et le béton ont montré des résultats prometteurs pendant la recherche en impression par extrusion de filament. Cependant, ils nécessitent généralement un matériel adapté à chaque matériau donc ils ne peuvent pas être considérés comme des machines de modélisation de dépôt fondu (Gosselin et al., 2016; Klein et al., 2015).

Le polymère thermoplastique est devenu la principale matière pour l'impression 3D par extrusion de filament au cours de ces dernières années. Parmi les facteurs qui ont contribué à ce développement, l'aptitude des polymères à l'extrusion et l'enroulement, et leur résistance à l'entrainement au cours de l'alimentation dans la machine (Mark, 2007). Les thermoplastiques offrent également un large éventail de propriétés thermiques prouvé par les variations des températures de transition vitreuse et de fusion, et leurs conductivités thermiques importantes (Mark, 2007). Aussi, la nature thermoplastique est éminente de façon à permettre aux matériaux vierges d'être fondus et solidifiés sous forme de filament, puis refondus à nouveau pendant l'impression, sans dégradation excessive. On peut conclure que les propriétés rhéologiques des thermoplastiques qui facilitent l'opération d'extrusion à travers une buse de petite taille





Figure 1.20 Matériaux d'impression 3D répandus en 2017 (3D Hubs)

L'acide polylactique (PLA) et l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) représentent près de la moitié de tous les matériaux exploités dans l'impression 3D par extrusion de filament (Figure 1.20). Ce sont les matériaux qui dominent le marché FFF grâce à leurs caractéristiques (propriétés thermiques et mécaniques bien adaptées au fonctionnement) ainsi que leurs coûts acceptables. Toutefois, avec la contribution de ces matériaux la technologie FFF est incapable de fabriquer plusieurs articles avec des fonctionnalités utiles au-delà d'un prototype en plastique.

Pour que l'impression 3D par extrusion thermoplastique évolue vers des applications innovantes, la recherche doit se concentrer sur la transmission de caractéristiques fonctionnelles aux matériaux utilisés dans le procédé. L'ajout de ces performances dans les matériaux utilisés pour FFF est capable d'un développement précoce des produits imprimés. Dans cette perspective s'inscrit notre projet qui peut offrir un pas en avant vers la fabrication d'objets d'utilisation entièrement fonctionnelle.

## b. Composites pour FFF

Dans le but de surmonter la restriction de l'utilisation de la FFF et étendre cette technologie à d'autres applications, les chercheurs ont exploré des moyens d'incorporer des additifs pour améliorer les caractéristiques fonctionnelles des pièces imprimées. Il existe plusieurs travaux décrivant la recherche de nouveaux matériaux pour le procédé de la FFF comme l'exemple de Wang et al. (2017). Ces derniers ont discuté le potentiel de la technologie avec des composites à matrice polymérique dans des dispositifs fonctionnels. Le groupe de chercheurs voit que, l'implication des composites est devenue récemment la méthodologie principale pour développer de nouveaux matériaux pour la FFF puisque les matériaux traditionnels «ne satisfont pas actuellement aux exigences de variété des applications industrielles». Wang et al. (2017) décrivent la motivation de la recherche comme suit : « La synthèse de matériaux matriciels aux propriétés spéciales, la découverte de nouveaux renforts et d'une composition de mélange appropriée sont essentielles pour augmenter la polyvalence de la technologie d'impression des composites ». La revue répertorie de nombreux résultats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux composites imprimables, et cite plusieurs projets utilisant différents additifs comme matériaux fonctionnels, notamment des particules, des fibres ou des nanomatériaux (Wang et al., 2017).

Les premières études utilisant les composites pour la FFF ont débuté avec des microcomposites. Entre autres, le PLA a été chargé avec des microfibres de bois et de carbone (100 - 150  $\mu$ m de longueur, diamètre de 7,2  $\mu$ m) (Le Duigou et al., 2016; Ning et al., 2015). Par contre, l'état de l'art indique également peu de littérature sur l'utilisation de nanocharges en FFF (Campbell et al., 2013; Ivanova et al., 2013). Ceci est dû aux problèmes d'agglomération du renfort lors de la fabrication du filament et d'accumulation de charge dans la buse. On peut donc affirmer que, l'utilisation de nanomatériaux est peu courante et la FFF ayant surtout fait l'objet d'étude des composites à base des microfibres.

# 1.6 Conclusion

L'étude bibliographique de l'acide polylactique, les renforts naturels, la modification des fibres et les techniques de fabrication additive est présentée dans ce chapitre. Cette partie a montré la dépendance des composites principalement de la nature du renfort utilisé, sa proportion, la présence d'agent de couplage ainsi que la nature de la matrice choisie.

Bien que l'utilisation du PLA soit courante avec les procédés de fabrication additive, le comportement de l'ajout des fibres est encore mal connu dans la littérature, en particulier en FFF. Ceci, car le procédé s'est avéré d'autant plus complexe si l'effet des paramètres d'impression sur les propriétés finales est considéré.

# CHAPITRE 2 : APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

### 2.1 Introduction

Dans ce chapitre, la méthodologie de travail est détaillée. Au début, la détermination de l'objectif général du travail, les objectifs spécifiques et les hypothèses est faite. Ensuite, l'accent est mis sur la méthode de fabrication des éprouvettes imprimées. Finalement, le fonctionnement des différents tests de caractérisations est expliqué afin de bien interpréter les résultats obtenus.

# 2.2 Mise en contexte et problématique

La plupart des études précédentes ont principalement ciblé les polymères purs dans l'impression 3D. La FFF des composites à base de fibres naturelles est encore rarement décrite dans la littérature. Cette pénurie est due à la préoccupation de la recherche par le concept global de l'impression 4D plutôt que par la recherche sur les matériaux (Koffi, 2021).

En comparaison avec la méthode conventionnelle de moulage par injection, les travaux de Tymrak et al. (2014), Lanzotti et al. (2015) et Wang et al. (2017) ont pu atteindre des performances mécaniques comparables à celles des pièces pleines imprimées en PLA pur. Cela nous amène à un grand défi d'augmenter au maximum la quantité de fibres dans les composites, d'optimiser les paramètres d'impression 3D et d'avoir de meilleures propriétés mécaniques.

Malgré les multiples avantages des CBP, un inconvénient majeur d'incompatibilité entre les fibres naturelles hydrophiles et les matrices thermoplastiques hydrophobes apparaît souvent et conduit à des propriétés indésirables. Cette problématique est alors à résoudre par l'insertion d'un troisième élément (agent couplant) afin d'améliorer l'adhérence entre les constituants du matériau composite.

# 2.3 Objectifs du travail

L'objectif général de ce projet est de développer des composites bois-polymères par impression 3D par FFF et d'optimiser leur stabilité dimensionnelle et propriétés mécaniques.

Les objectifs spécifiques sont :

 Explorer la faisabilité de la fabrication de filaments en PLA renforcé par des fibres de CMC, BC ou EPN et optimiser les paramètres d'impression 3D.

 Évaluer les caractéristiques thermiques, physiques et mécaniques des CBP, produits par FFF.

 Étudier l'effet de l'ajout de l'agent de couplage (KH550) et la fluidité de la matrice sur les performances mécaniques des pièces imprimées.

Comparer les propriétés mécaniques et physiques des éprouvettes imprimées à celles injectées.

2.4 Hypothèses de recherche

Cette étude est basée sur les hypothèses suivantes :

L'ajout de fibres de cellulose microcristalline mène à des composites ayant de meilleures performances mécaniques que les fibres de biochar et de bois grâce à leur cristallinité.

 Les fibres de biochar améliorent substantiellement la stabilité dimensionnelle du composite (affaiblissement de l'hydrophilie après pyrolyse).

 L'utilisation du silane améliore la compatibilité entre les trois types de fibres et le PLA qui se traduit par de meilleures performances mécaniques et physiques.

La fluidité du polymère améliore le mouillage des fibres, et perfectionne
 l'homogénéité et donc la résistance du matériau.

 Les biocomposites produits avec le procédé de moulage par injection possèdent des propriétés physiques et mécaniques meilleures que ceux imprimés.

### 2.5 Matériel

La fabrication d'un biocomposite nécessite deux éléments indispensables : le polymère qui joue le rôle de la matrice et les fibres naturelles qui jouent le rôle de charge ou de renfort. Un troisième élément qui est l'agent de couplage est devenu de plus en plus éminent dans les composites pour améliorer l'adhésion entre la matrice hydrophobe et le renfort naturel hydrophile.

L'acide polylactique a été retenu comme matrice thermoplastique pour cette étude. Les deux PLA choisis, sont fournis par (Nature Works LLC, Minnetonka, Minnesota), sous la forme de granules et sous le nom commercial Ingeo<sup>™</sup> 3D450 et Ingeo<sup>™</sup> 3D850. Le PLA 3D450 donne le meilleur compromis combinant une bonne adhérence et une résistance bonifiée à la chaleur donc une meilleure imprimabilité. Le tableau 2.1 résume certaines propriétés délivrées par le fournisseur.

Trois types de fibres sont utilisés : les fibres de cellulose microcristalline (CMC), les fibres de bois d'épinette (EPN) et les fibres de biochar (BC).

Les fibres de cellulose microcristallines (CMC), produites à partir de pâtes kraft blanchies sont désignées sous le nom commercial Hewetten 102, J. Rettenmaier. Ces fibres CMC, très pures, ont été sélectionnées comme charge renforçant à une microéchelle. Après tamisage, la longueur moyenne des fibres est de 90 microns.

Les fibres (EPN) sont le produit d'une épinette noire qui a subi un broyage et un tamisage à différentes longueurs afin de s'approcher au rapport L/D des fibres de CMC.

Le biochar (BC) est le produit d'une pyrolyse rapide des fibres d'épinette noire à 400°C. Le traitement des fibres a été préparé à l'aide de la technologie CarbonFX et

fourni par Airex Energy (Bécancour, Québec, Canada). Les détails du procédé de préparation du BC par la technologie CarbonFX sont tirés dans Braghiroli et al. (2018).

	Type de polymère	
Propriétés	PLA 3D450	PLA 3D850
	Propriétés physiques	
MFI	22 g/10min	8 g/10min
Température de fusion maximale	165 - 175 °C	165 - 180 °C
Température de transition vitreuse	55 - 60 °C 55 - 60 °C	
]	Paramètres de mise en œuvre	;
Vitesse de la vis	20 - 150 rpm	20 - 150 rpm
Température de buse	190 - 220 °C	190 - 230 °C
Température du plateau	50 - 70 °C	50 - 70 °C

Tableau 2.1Propriétés générales et recommandations d'utilisation du PLA Ingeo3D450 et 3D850

# 2.6 Méthodologie

#### 2.6.1 Préparation des renforts

Les renforts utilisés dans la matrice en PLA sont des fibres de CMC, BC et EPN traités et non traités par le 3-aminopropyl triéthoxysilane.

# Fibres non traitées

Les fibres de BC ainsi que de EPN ont été broyées, dans un premier temps, moyennant une grille de 2 mm puis de 1 mm successivement par un broyeur à couteaux rotatifs de la compagnie Retsh (Newtown, U.S.A) (Figure 2.1). Dans un deuxième temps, ces fibres ont passé par un tamisage à l'aide d'un tamiseur RO-TAP de la compagnie W.S.Tyler (Mentor, Virginie, U.S.A). Trois tamis de porosités de 76  $\mu$ m, 106  $\mu$ m et 125  $\mu$ m ont été utilisés pour avoir finalement les quantités nécessaires ayant une longueur moyenne de 100 microns. Les fibres de CMC ont passé directement au tamisage sans broyage afin de conserver leur longueur. Tous les types de renforts ont été séchés et gardés à une teneur en humidité inférieure à 3 % avant de procéder à l'extrusion des mélanges. Les différents types de renforts sont illustrés dans la figure 2.1 et leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous.



Figure 2.1 Types de fibres utilisés : (a) fibres d'épinette noire ; (b) fibres de biochar ; (c) fibres de cellulose microcristalline

Fibros	Longueur	Diamètre moyen	Rapport	Surface spécifiqu	e
ribles	moyenne (µm)	(µm)	L/D	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	
CMC	90	36,5	2,47	1,2	
BC	170	36,6	4,64	11	
EPN	160	41,5	3,85	-	

Tableau 2.2 Caractéristiques des fibres naturelles CMC, BC et EPN

Fibres traitées :

Après avoir franchi le palier de production, les fibres non traitées passent par un greffage d'agent de couplage sur leurs surfaces extérieures. Le traitement avec silane (KH550) est utilisé fréquemment dans la littérature des composites à base de PLA. Cet agent a lieu depuis l'ajout de l'anhydride maléique (MA) à cette matrice n'a pas donné une efficacité observable (Jin et al., 2020). À la suite de sa présence en abondance, les conditions de traitement diffèrent d'un travail à un autre. Liu et al. (2019b) ont étudié l'effet de la quantité de silane et les conditions du traitement sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites. D'après leur travail, les meilleurs résultats trouvés sont ceux des composites à fibres traités par 2 % de KH550. Les étapes du traitement sont détaillées ci-dessous :

Une quantité de 2 % de 3-aminopropyl triéthoxysilane est d'abord hydrolysée pendant une heure dans une solution (50/50) d'éthanol (95 % en poids) / eau distillé. Puis, l'acide acétique est ajouté jusqu'à obtenir un pH entre 4 et 5 (Atiqah et al., 2018). Après 15 min d'hydrolyse du silane, les fibres ont été immergées à température ambiante pour le phénomène de couplage du silane. Si les fibres ont bien séjourné dans la solution pendant 3 heures, on peut confirmer que la réaction de couplage est achevée. On passe alors au lavage et filtration des fibres à l'aide de l'eau distillée et des papiers filtres jusqu'à avoir un pH neutre. Finalement, après avoir éliminé tout excès de silane, les fibres sont séchées à l'étuve à 80 °C pendant 24h pour enlever toute humidité restante (Thi, 2011).

### 2.6.2 Caractérisation anatomique des renforts

L'analyseur optique de la qualité de fibre Kajaani FS300TM de la compagnie Metso (Helsinki, Finlande) assure la caractérisation anatomique des fibres par le traitement d'images prises durant l'analyse (Figure 2.2). Cet appareil mesure, entre autres, la longueur, l'ondulation et la masse linéique des fibres. Afin de connaître les propriétés morphologiques de chaque type de renfort, on s'est basé sur la norme TAPPI 271. Les essais sont faits comme suit : d'abord, diluer des grammes de fibres dans l'eau distillée. Ensuite, lancer les analyses en prenant des images par la veine de la cellule de mesure pour avoir finalement la longueur (inférieur à 10 mm) et le diamètre. Le calcul de la longueur moyenne arithmétique Ln est fait à partir de la formule suivante :

$$L_{n} = \frac{\sum_{i=1}^{N} n_{i} L_{i}}{\sum_{i=1}^{N} n_{i}}$$
(2.1)

Avec : L<sub>n</sub>: longueur moyenne en nombre (mm) ;

 $\mathbf{n}_{\mathbf{k}}$ : nombre de fibres dans la classe k ;

L<sub>k</sub>: longueur moyenne de la classe k (mm).



Figure 2.2 Analyseur de la qualité des fibres Metso FS300

Formulations		Fibre		Matrice		Agent de couplage	
		CMC	Bois épinette	Biochar	PLA 3D450	PLA 3D850	Silane
	P1	-	-	-	100%	-	Sans
Témoin	P2	-	-	-	-	100%	Sans
	P1INJ	-	-	-	100%	-	Sans
	P1CMC5	5%	-	-	95%	-	Sans
	P1CMC10	10%	-	-	90%	-	Sans
Familla 1	P1CMC15	15%	-	-	85%	-	Sans
Familie 1	P2CMC10	10%	-	-	-	90%	Sans
	P1CMCS10	10%	-	-	90%	-	Avec
	P1CMC10INJ	10%	-	-	90%	-	Sans
	P1BC5	-	5%	-	95%	-	Sans
Esseelle 2	P1BC10	-	10%	-	90%	-	Sans
	P1BC15	-	15%	-	85%	-	Sans
rainine 2	P2BC10	-	10%	-	-	90%	Sans
	P1BCS10	-	10%	-	90%	-	Avec
	P1BC10INJ	-	10%	-	90%	_	Sans
	P1EPN5	-	-	5%	95%	-	Sans
Famille 3	P1EPN10	-	-	10%	90%	-	Sans
	P1EPN15	-	-	15%	85%	-	Sans
	P2EPN10	-	-	10%	-	90%	Sans
	P1EPNS10	-	-	10%	90%	-	Avec
	P1EPN10INJ	-	-	10%	90%	-	Sans

 Tableau 2.3
 Composition des matériaux produits

Cette technique nous permet d'estimer le ratio longueur par diamètre (L/D) par le traçage de la distribution des longueurs et des diamètres mesurés par l'analyseur. Ce ratio est très important pour mieux expliquer l'effet de la morphologie du renfort sur les propriétés des composites.

### 2.6.3 Mise en forme des composites

La technique de mise en forme des composites bois-polymère adoptée dans ce projet est basée sur différentes étapes : au début la préparation des mélanges, ensuite l'élaboration par extrusion bi-vis pour l'homogénéisation, puis la mise en forme des filaments par extrusion mono-vis et finalement la fabrication des éprouvettes par FFF.

### 2.6.3.1 Préparation du mélange

Cinq facteurs sont étudiés dans ce projet dont : 1) le type de fibre ; 2) la teneur en fibres ; 3) l'application du silane sur les fibres (KH550) ; 4) le type de matrice ; 5) le procédé de fabrication. Pour préparer les mélanges, les teneurs de renforts sont fixées à 5 %, 10 % et 15 % (% massique), contenant un seul type de renfort par formulation (voir nomenclature).

# 2.6.3.2 Élaboration des composites par extrusion bi-vis (mise en granules)

Les fibres ont préalablement été séchées à 80 °C pendant 24 heures avant qu'elles soient introduites dans un mélange avec la matrice. L'extrudeuse utilisée est Haake Rheomex OS Thermofisher (Waltham, Massachusetts, États-Unis) ayant deux vis en mode contre rotatifs. Cette dernière tend à mélanger la matrice avec le renfort de manière que le produit final soit un mélange homogène. La température est ajustée pour chaque type de renfort utilisé pour assurer la fluidité du mélange au cours de l'élaboration tandis que la vitesse est maintenue constante pour tous les essais comme le montre le tableau 2.4 ci-dessous pour avoir la meilleure exfoliation et dispersion du matériau.

Tableau 2.4Paramètres d'extrusion des composites

Composite	Température d'extrusion (°C)	Rotation des vis (rpm)
PLA + (CMC ou CMC-S)	165 - 190	50
PLA + (BC/BC-S)	170 - 195	50
PLA + (EPN/EPN-S)	165 - 180	50

Le profilé sortant de l'extrudeuse a été mis dans un bain d'eau froide de façon à obtenir un extrudât ayant une forme cylindrique de 3 mm de diamètre. Après avoir assuré une bonne homogénéisation de chaque mélange, on passe au découpage de l'extrudât en granules à l'aide d'un broyeur SHR3D IT 3 DEVO (Utrecht, Pays-Bas). On garde la propreté de la machine à chaque changement de formulation pour éliminer toute présence d'impuretés. Les granules passent ensuite par une deuxième machine, de la même société mère 3DEVO, appelée AIRID afin de baisser l'humidité du composite. Ce séchoir résout toute complication d'humidité. Il est équipé par un rotateur agitateur qui garantit le séchage uniforme de toutes les particules.

#### 2.6.3.3 Impression 3D

#### a. Mise en forme des filaments par extrusion mono-vis

Si on a bien diminué l'humidité des granules, il ne reste que fermer la boucle de production des filaments. Ces granules bien séchés finissent par être la matière d'œuvre d'entrée de la machine FILAMENT MAKER 3DEVO (Utrecht, Pays-Bas) (Figure 2.3). Cette extrudeuse mono-vis 3Devo est caractérisée par une buse de 3 mm de diamètre précédé par un encodeur optique pour mesurer le diamètre du filament extrudé avec une autoprogrammation permettant un ajustement de la vitesse d'étirement du filament pour maintenir un diamètre stable. Avec cette machine performante, on a pu obtenir un filament avec un diamètre moyen de  $1,75 \pm 0,1$ .



Figure 2.3 Machine 'Filament Maker 3DEVO' et son schéma (a) et le chemin du filament (b)

## b. Fabrication par filament fondu

La transformation des composites sous la forme de filaments de diamètre 1,75 mm est maintenant fait. Cette valeur, tant qu'elle est constante, peut être introduite dans les paramètres de la machine qui n'a qu'à optimiser la vitesse de passage du fil jusqu'à la buse pour compenser le débit.

Les filaments ont été imprimés à l'aide d'une imprimante 3D CreatBot DX Plus (Chine) (Figure 2.4). L'imprimante est équipée d'une buse de 0,8 mm de diamètre afin de pouvoir imprimer des composites ayant jusqu'à 15% de renforts. Les éprouvettes ont été conçues avec SolidWorks, découpées dans Simplify3D et exportées sous forme de fichiers 'gcode'. Le choix des paramètres est basé sur la revue de la littérature et validé par des expériences préliminaires. En effet, une hauteur de la couche de 0,4 mm, une température de dépôt de 235 °C, et une vitesse d'impression allant jusqu'à 60 mm/s

représentent la combinaison qui réduit l'espacement entre les trames adjacentes des couches successives pour une pièce pleine (Song et al., 2017).



Figure 2.4 Imprimante 3D CreatBot DX Plus

La figure 2.5 montre une éprouvette de traction pleine fabriquée avec une densité de remplissage 100 %. Pour obtenir la qualité d'impression déjà montrée, une liste de paramétrages avancés a été fixée :

- Deux contours extérieurs, décalés de 10 mm par rapport à la pièce, ont été d'abord déposés pour ne commencer la fabrication des pièces qu'après la stabilisation du débit de matière et de la température.

- Les éprouvettes pleines sont produites avec un seul périmètre extérieur (le cas échéant dans la littérature).

- La vitesse de déplacement  $V_{t\hat{e}te}$  est égale à la vitesse d'impression afin d'obtenir des trames stables et continues.

- La valeur du chevauchement entre le motif de remplissage et le périmètre extérieur est fixée à 60 %, car cette valeur représente le maximum qui permet de maintenir une bonne précision géométrique tout le long de la zone de chevauchement.

- La température du lit d'impression était maintenue à 60°C, mais la première couche pour toutes les pièces était déposée sur un lit à 65°C pour favoriser une meilleure adhésion initiale.

La valeur du facteur multiplicateur égale à 1,1 minimise au maximum

Figure 2.5 Éprouvettes de traction P2BC10

Le tableau 2.5 résume les paramètres de fabrication, préréglés dans Simplify3D, qui ont été gardés constants pendant toutes les impressions.

ruoreud 2.0 rurumenes a impression 52	Tableau 2.5	Paramètres	d'imp	ression	3D
---------------------------------------	-------------	------------	-------	---------	----

Paramètres d'impression	Valeurs
Diamètre de la buse	0,8 mm
Température de buse, T <sub>dépôt</sub>	235 °C
Diamètre du filament	1,75 mm
Hauteur de la couche, H	0,4 mm
Multiplicateur d'extrusion, k	1,1
Température du lit, Tlit	60 °C
Type de remplissage	Rectiligne 45°/-45°
Densité de remplissage	100 %
Printing orientation	Plat
Vitesse de déplacement X, Y et Z, V <sub>tête</sub>	60 mm/s
Vitesse de sortie, Vs	60 mm/s
Chevauchement	60 %
Débit de filament	100 %
Refroidissement de l'impression	30 %



l'espacement entre trames adjacentes (Agarwala et al., 1996).

-
# 2.6.3.4 Injection

À la suite d'une étude comparative entre l'impression 3D par FFF et le moulage par injection, le procédé conventionnel a été effectué moyennant une presse d'injection Haitian A600 (Ningbo, Chine). Après avoir adapté les paramètres d'injection comme le montre le tableau 2.6, les granules du composite séchés sont injectés dans un moule ayant 4 différentes formes pour l'injection des éprouvettes. La figure 2.6 présente les quatre types d'éprouvettes utilisées en caractérisation mécanique (traction, flexion et impact) et physique (immersion dans l'eau).

Tableau 2.6Paramètres d'injection des composites

Température d'injection (°C)	Couple maximal	Vitesse	Débit (kg/h)	Pression d'injection	Temps de refroidissement	
	(Nm)	(rpm)		(bar)	(s)	
170 - 183	2,5 - 3	30 - 50	3,5 - 4,5	850 - 900	15	



Figure 2.6 Représentation des éprouvettes produites par la presse de moulage par injection Haitian A600

### 2.6.4 Caractérisation des composites

Après avoir passé par le cycle de fabrication des éprouvettes, les composites sont gardés dans la température ambiante du laboratoire (23 °C  $\pm$  2 °C) et dans des sacs étanches pour avoir une humidité stable (50 %  $\pm$  5 %). Dans ce projet, on vise à étudier les propriétés physiques, mécaniques et thermiques de chaque formulation. Afin d'étudier le comportement mécanique, trois types d'essais ont été adoptés : la traction, la résistance à l'impact et la flexion dans le but d'acquérir des informations sur la fragilité, la ténacité et la ductilité de chaque composite. Les tests d'immersion dans l'eau donnent une idée claire sur la stabilité dimensionnelle de chaque composite.

Les propriétés thermiques des formulations sont aussi évaluées par des analyses thermogravimétriques (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC), après avoir comprendre la chimie de surface des matériaux ainsi que des composites par l'intervention de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). On a clôturé par une étude des propriétés morphologiques à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

# 2.6.4.1 Étude des propriétés mécaniques

Les essais de caractérisation mécanique sont très nombreux donc le choix doit être judicieux selon les propriétés cherchées dans le nouveau matériau produit. Les performances mécaniques sont quantifiées par les essais suivants : flexion en trois points, traction simple et impact avec les normes décrites dans le tableau 2.6.

Tableau 2.7Normes utilisées pour la caractérisation mécanique des composites<br/>bois polymères



# a. Essai de traction

On exploite l'essai de traction afin de déterminer le comportement élastique d'un matériau et de mesurer son degré de résistance à la rupture par l'intervention du dispositif présenté dans la figure 2.7.



Figure 2.7 Dispositif d'essai de traction sur la machine d'essais universelle Zwick Z020

D'ailleurs, cet essai très répandu en caractérisation mécanique nous aide à déterminer le module de Young ( $E_T$ ) (Eq. 2.2) en GPa appelé aussi le module d'élasticité longitudinale, qui reflète la rigidité ou la souplesse du matériau. On peut avoir une idée sur la résistance à la traction ( $R_{m,T}$ ) (Eq. 2.3) en MPa, l'allongement à la rupture ( $\mathcal{E}_t$ ) en % (Eq. 2.4), ainsi que l'énergie de rupture. Le calcul de ces différents paramètres se fait avec les formules suivantes (Baïlon et al., 2000).

$$E_{\rm T} = \frac{F}{b.h.\mathcal{E}_{\rm t}} \tag{2.2}$$

$$\mathbf{R}_{\mathrm{m,T}} = \mathbf{F}_{\mathrm{m}} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{h} \tag{2.3}$$

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{2.4}$$

Avec : **F** : Force mesurée à la limite proportionnelle (N) ;

- h : Épaisseur de l'échantillon (mm) ;b : Largueur de l'échantillon (mm) ;
- **F**<sub>m</sub> : Force maximale (N) ;

 $\Delta L$ : Allongement (mm);

Lo: Longueur initiale (mm).

# b. Essai de flexion en trois points

On peut considérer deux types d'essais de flexion populaires les essais de flexion à trois points et à quatre points. L'essai à trois points est très utilisé en caractérisation des CBP puisqu'il englobe à la fois une combinaison de contraintes élémentaires simples : compression, tension et cisaillement (Figure 2.8).



Figure 2.8 Dispositif d'essai de flexion 3 points et les efforts effectués sur l'éprouvette

On peut déterminer grâce à cet essai mécanique le module d'élasticité en flexion ( $E_f$ ) (Eq. 2.5), la résistance maximale à la flexion ( $R_{m,F}$ ) (Eq. 2.6) et la déformation maximale en flexion ( $\mathcal{E}_{R,F}$ ) (Eq. 2.7). D'après Baïlon et al. (2000), ces paramètres sont calculés à partir des équations suivantes :

$$E_f = \frac{F.L^3}{4.\gamma.b.h^3}$$
(2.5)

$$R_{m,F} = \frac{3F_m.L}{2.b.h^2}$$
(2.6)

$$\mathcal{E}_{\mathrm{R,F}} = \left(\frac{6.\mathrm{R_{mf}}.\mathrm{h}}{\mathrm{L}^2}\right).100\tag{2.7}$$

Avec : F : Force mesurée à la limite proportionnelle (N) ;

 $F_m$ : Force maximale mesurée (N) ;

- L : Longueur entre appuis (mm) ;
- $\gamma: \text{Déflexion} \ (\text{mm}) \ ;$
- **b** : Largeur (mm) ;
- **h** : Épaisseur (mm).

# c. Essai d'impact

Les tests sont exécutés selon la méthode Charpy sans entaille sur une machine de type Zwick IZOD constituée d'un bras lourd portant à son extrémité libre une masselotte, un étau pour fixer l'éprouvette ainsi qu'un cadran indicateur et un logiciel pour l'acquisition des résultats.



Figure 2.9 Dispositif de test de résilience IZOD (Zwick IZOD)

La résilience (ak) en kJ/m<sup>2</sup> pour une éprouvette sans entaille est présentée par l'équation (2.8).

$$a_k = \frac{A_k}{b.h}$$
(2.8)

Avec :  $A_k$  : L'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact (kJ) ;

**b** : Largeur de l'éprouvette (m) ;

**h** : L'épaisseur de l'éprouvette (m).

## 2.6.4.2 Stabilité dimensionnelle

Le problème d'affinité des fibres naturelles avec l'eau influence négativement les propriétés des CBP. Afin d'étudier l'hygroscopicité des différents matériaux produits et leur stabilité dimensionnelle, l'absorption d'eau est mesurée selon la méthode d'essai ASTM D570.

Après avoir pris et enregistré les dimensions et le poids des échantillons, on immerge les éprouvettes dans un récipient d'eau distillée à température ambiante de façon à les couvrir de tous les côtés. Au début de chaque mesure, on prélève l'éprouvette immergée ; on enlève la quantité d'eaux superficielles avec du papier absorbant ; on pèse de nouveau les éprouvettes (précision de  $\pm$  0,001 g) et finalement on prend l'épaisseur (précision de  $\pm$  0,001 mm) sur trois différents points distants et numérotés (1, 2, 3) comme le montre la figure 2.10.



Figure 2.10 Mesure du gonflement

L'opération se poursuit périodiquement : chaque 24h pendant les trois premiers jours puis chaque semaine, vue la faible évolution des résultats, tout en suivant cet intervalle de temps (1, 2, 3, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49 et 56 jours). Les gains en masse  $(G_M)$  en % et en épaisseur  $(G_E)$  en % sont donnés par les formules des équations 2.9 et 2.10, respectivement.

$$G_{M} = \frac{\text{Augmentation de la masse}}{\text{Masse à l'état initial}}.100$$
(2.9)

$$G_E = \frac{\text{Augmentation de l'épaisseur}}{\text{Épaisseur à l'état initial}}.100$$
(2.10)

# 2.6.4.3 Étude des propriétés thermiques

## a. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique utilisée pour étudier les transitions thermiques d'un matériau lors du chauffage ou du refroidissement. Ce procédé est destiné pour la quantification des caractéristiques thermiques des matériaux (Schick 2009) à travers un analyseur calorimétrique TA instrument Q20 (New Castle, Delaware, États-Unis) (Figure 1.11). La DSC consiste à mesurer la différence entre les puissances fournies à l'échantillon (masse initiale entre 15 mg et 30 mg) et à une référence, de manière à les maintenir à la même température pendant un balayage de température à vitesse constante. Parallèlement à ce balayage, l'appareil enregistre les effets exothermiques ou endothermiques provoqués par les modifications physiques ou chimiques des matériaux, tout en évitant les réactions avec l'atmosphère du four par la présence du gaz inerte (Azote). Ce test permet de déterminer une variété de paramètres comme : le taux de cristallinité ( $X_c$ ) des polymères et des composites, leurs températures de fusion, de transition vitreuse et de cristallisation.

$$X_{c} = \frac{\Delta H_{f}}{\Delta H_{f}^{0}} \cdot \frac{1}{\omega} \cdot 100$$
(2.11)

Avec :  $\Delta H_f$  : L'enthalpie de fusion spécifique du polymère utilisé

 $\Delta H_{f}^{0}$ : L'enthalpie de fusion du polymère  $\omega$ : La fraction massique du PLA dans le composite



Figure 2.11 Analyseur calorimétrique, TA instrument Q20

# b. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique ATG consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Les thermogrammes des éprouvettes ont été enregistrés à l'aide d'un TA instrument Q50 (New Castle, Delaware, États-Unis) (Figure 2.12) afin d'étudier la stabilité thermique des biocomposites. Après avoir utilisé un creuset vide comme référence, des échantillons d'environ 10 à 30 mg ont été exploités pour chaque mesure. Ces derniers sont chauffés de 25 °C à 600 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère inerte (azote). Les résultats d'analyses thermogravimétriques dérivées (DTG) ont été obtenus simultanément avec l'ATG à l'aide du logiciel "TA Universal Analysis".



Figure 2.12 Analyseur thermogravimétrique, TA instrument Q50

## 2.6.4.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est l'absorbance d'un rayon infrarouge par les liaisons chimiques reliant les différents atomes de la matière. Chaque groupement fonctionnel est associé à une longueur d'onde. Ceci permet de déterminer la structure chimique de l'échantillon étudié qui peut être solide ou liquide (Li et al., 2010). Le spectromètre IRTracer-100 Shimadzu (Kyoto, Japon) (Figure 2.13) peut afficher les vibrations caractéristiques des liaisons et les fonctions chimiques à la surface pour les fibres et les composites dans un domaine infrarouge, entre 4000 cm<sup>-1</sup>.



Figure 2.13 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, modèle Shimadzu Tracer-100

2.6.4.5 Microscopie à balayage électronique

Le microscope électronique à balayage (MEB) de marque HITACHI S3500N (Tokyo, Japon) est capable de fournir, avec une haute précision et importante résolution, des détails sur l'aspect morphologique de la matière. À la suite du balayage de la surface du matériau par un faisceau électronique, une interaction entre l'échantillon et le rayon généré par l'appareil résulte. Cette interaction produit une série de signaux comme la déflexion des électrons primaires, la création des électrons secondaires écartés de la surface. L'utilisation du MEB dans la caractérisation est appliquée pour les composites

afin d'étudier la morphologie des fibres, les faciès de brisure de l'éprouvette ou la nature d'interaction entre le renfort et la matrice polymérique (Hearle et al., 1970).

## 2.6.4.6 Analyse statistique

Une analyse de variance (ANOVA) évalue l'existence des corrélations significatives entre les différents paramètres étudiés et les réponses en suivant un plan d'expérience factoriel incomplet basé sur la variation d'un paramètre et la fixation des autres. Cette analyse, réalisée à l'aide du logiciel "SPSS", permet de déterminer les effets des divers facteurs et leurs interactions sur les résultats mesurés. Les facteurs étudiés sont :

- Le type de fibre ( $\alpha_i$ ) (avec i = 3 niveaux : CMC, BC et EPN)
- La teneur en fibres ( $\beta_i$ ) (avec j= 3 niveaux : 5 %, 10 % et 15 %)
- Le type de matrice ( $\gamma_k$ ) (avec k=2 niveaux : PLA 3D450 et PLA 3D850)
- Le traitement de fibres par le silane  $\delta_l$  (avec l=2 niveaux : fibres non traitées et fibres traitées)

✤ Le procédé utilisé θ<sub>m</sub> (avec m=2 niveaux : impression par FFF et injection)
Les variables réponses sont les propriétés physiques (gain en masse G<sub>M</sub> et gain en épaisseur G<sub>E</sub>) et les propriétés mécaniques de traction (module d'élasticité E<sub>T</sub>, et déformation à la rupture E<sub>R,T</sub> et contrainte maximale R<sub>m,T</sub>), flexion (module d'élasticité E<sub>F</sub>, déformation à la rupture E<sub>R,F</sub> et contrainte maximale R<sub>m,F</sub>) et impact (résilience a<sub>w</sub>).
L'équation du modèle est traduite comme suit :

$$Y_{ijklm} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + \delta_l + \theta_m + \alpha_i \beta_j + \alpha_i \gamma_k + \alpha_i \delta_l + \alpha_i \theta_m + \varepsilon_{ijklm}$$
(2.12)

Où  $Y_{ijklm}$  représente la réponse étudiée,  $\mu$  est l'intercepte,  $\varepsilon_{ijklm}$  est l'erreur résiduelle et  $\alpha_i\beta_j$  représente l'interaction entre le type de fibre et les teneurs en fibres.

Cette analyse permet d'étudier l'effet des différents facteurs sur les différentes variables réponses étudiées avec un niveau de signification de 5 % ( $\alpha =0,05$ ) en se basant sur un modelé linéaire général multivarié qui utilise la méthode des moindres carrés pour comparer les écarts avec la moyenne et estimer les effets et la signification

des facteurs. Il est à noter que, pour chaque réponse, seules les interactions significatives ont été prises en considération.

# 2.7 Conclusion

Ce chapitre a résumé les différentes étapes de préparation du mélange fibre/matrice et de mise en oeuvre jusqu'à avoir des éprouvettes en biocomposites imprimés. Cette approche a expliqué le plan d'expériences du projet et les différents essais de caractérisation dans le but de comprendre les propriétés de chaque matériau.

# CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

## 3.1 Introduction

Ce chapitre s'intéresse aux résultats de caractérisation des matières premières (fibres et polymères) ainsi que les composites. Tout d'abord, des résultats de chimie de surface et de stabilité thermique sont analysés et commentés. Puis, une observation microscopique présente la morphologie de différentes éprouvettes. Enfin, les résultats de caractérisation mécanique et physique sont interprétés pour évaluer les effets des différents facteurs étudiés.

# 3.2 Propriétés des fibres et des composites

# 3.2.1 Chimie de surface

La spectroscopie IR est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibratoires. Cette analyse est capable de caractériser la chimie de surface des fibres (CMC, BC et EPN) et des composites, et de révéler l'efficacité du traitement par le silane.

Les spectres d'absorbance des trois fibres, présentées dans la figure 3.1, montrent un pic commun qui caractérise des groupements hydroxyles O–H à environ 3350 cm<sup>-1</sup> et un autre vers 2890 cm<sup>-1</sup> associé au groupement C–H (méthylène/méthyle) (Ayadi et al., 2020). La vibration d'étirement O–H et la vibration de balancement C–H, principalement fournies par la CMC et le EPN, montrent un affaiblissement dans les spectres de BC ce qu'affecte à son tour les composites.

La plupart des groupes fonctionnels du BC ont été significativement affectés et la polarité a été réduite sous carbonatation à haute température (Zhang et al., 2020b). En effet, lors du traitement thermique des fibres de BC (pyrolyse), deux phénomènes

apparaissent : l'aromatisation et la déshydratation qui sont responsable à la baisse et même la perte de groupes fonctionnels tels que : les groupes O–H, C–O, C–H aliphatique (2918 – 2850), et favorisent la production des C–H aromatique (874 - 810) (Das et al., 2016c; Melo et al., 2013).

En revanche, les deux spectres caractéristiques de EPN et CMC indiquent la présence d'autres groupements fonctionnels. Ces pics, situés entre 1000 cm<sup>-1</sup> et 1300 cm<sup>-1</sup>, démontrent l'existence des liaisons C–O associés aux groupements alcool éthers, esters, acide carboxylique ou anhydride (Benali, 2016).

L'efficacité du traitement par silane peut être prouvée par la FTIR. D'après la figure 3.1, il est évident que l'intensité de la plupart des pics des fibres traitées s'est avérée significativement plus nette que celles des fibres non modifiées, précisément les pics d'O–H et de C–H. On a considéré que le phénomène résulte une forte liaison hydrogène entre le O–H et le NH2 du KH-550. Cette liaison chimique est clairement vue dans les spectres des fibres de CMC et de EPN, ayant un nombre important de groupements hydroxyles. De plus, les pics d'absorption des fibres traitées ont été significativement amplifiés dans la plage (850 - 1150 cm<sup>-1</sup>), avec l'apparition des bandes caractéristiques du silane : Si–O–C (1160 cm<sup>-1</sup>), Si–O–Si (1149 cm<sup>-1</sup>), Si–OH (849 cm<sup>-1</sup>) et Si–O–cellulose (1194 cm<sup>-1</sup>) (Jin et al., 2020; Liu et al., 2019a). Ces changements dans les spectres, produits par le traitement, peuvent s'expliquer par le fait que les pics deviennent plus larges et plus complexes à mesure que les chaînes siloxanes deviennent plus longues ou ramifiées, ce que valide finalement la réaction de silanyzation (Liu et al., 2019a).

Dans le cas des fibres BC traitées par le silane, les bandes des groupes hydroxyle sont déplacées à 3440 cm<sup>-1</sup>, ce qui est probablement engendré par les vibrations d'étirement des groupes hydroxyles de silicium provenant de l'agent de couplage (Jin et al., 2020).



# Figure 3.1 Spectres FTIR des fibres de cellulose microcristalline, biochar et bois d'épinette traités et non traités

Pour examiner l'existence d'une interaction interfaciale chimique dans les mélanges polymères/fibres, des expériences FTIR ont été réalisées sur les composites et comparées à celles du PLA vierge en se basant sur les spectres des fibres utilisées comme agent de renforcement.

Les régions d'intérêt pour le PLA et les composites, sont 1780 - 1680 cm<sup>-1</sup> pour l'étirement C=O et 3600 - 3000 cm<sup>-1</sup> pour l'étirement O–H. Les pics à environ 1750 cm<sup>-1</sup> et 1180 cm<sup>-1</sup> appartiennent respectivement à l'étirement C=O et C–O–C du PLA, et sont clairement visibles dans tous les spectres du PLA et les composites (Figure 3.2).

La bande O-H pour les échantillons à base de PLA 3D450 est devenue plus prononcée et plus large et s'est déplacée vers un nombre d'onde légèrement inférieur,

parallèlement à l'augmentation de la teneur en fibres. De même, un déplacement des pics d'étirement du C=O et C-O-C est clairement visible dans les composites renforcés par le EPN. Cela est probablement causé par les groupes hydroxyles libres qui sont maintenant engagés dans des liaisons hydrogène (Mofokeng et al., 2012).

Finalement, l'intensité des bandes de vibrations associées à la structure en bois a augmenté avec l'ajout croissant des fibres de EPN et de CMC, adéquatement au travail de Pušnik et al. (2020). Alors que l'effet de l'ajout de BC montre un affaiblissement des groupes fonctionnels polaires dont le groupement O–H (Zhang et al., 2020b).



Figure 3.2 Spectres FTIR du PLA 3D450 et ses composites à différents teneurs de renforts

#### 3.2.2 Stabilité thermique

Dans la partie d'analyse de propriétés thermiques, on s'intéresse à travailler sur les effets des facteurs suivants : le type de fibre, la teneur en fibres, le type de matrice utilisé et le facteur de traitement de fibres par le silane. Selon la littérature, le moulage par injection n'apporte pas une grande influence sur la stabilité thermique en comparaison avec l'impression par filament fondu (Varsavaş et al., 2017)

#### 3.2.2.1 Dégradation thermique par thermogravimétrie

L'analyse par thermogravimétrie a été utilisée pour évaluer la stabilité thermique et la décomposition de la fibre ainsi que la matrice. Cet essai est basé sur la perte en masse de la matière (fibre, polymère ou composite) en fonction de la température. Il donne l'information sur les températures du début et de fin de dégradation ( $T_{Ddég}$ ,  $T_{Fdég}$ ) et la température de décomposition correspondante au taux maximal de perte de masse ( $T_{max}$ ) de la courbe dérivée (DTG) de chaque échantillon. Ces résultats, résumés dans les tableaux des annexes A et B, peuvent aider à qualifier les composites pour des applications thermosensibles.

Tout d'abord, il est à noter que les thermogrammes des fibres partagent trois états de transitions communes avec différents degrés. Premièrement, il y a une petite perte de poids à des températures inférieures à 100 °C attribuée à la perte d'humidité résiduelle piégée dans les fibres (Arrakhiz et al., 2013). Le deuxième état est remarqué autour de 300 °C avec la dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose et le troisième état à 430°C dû à la dégradation de la lignine (Poletto et al., 2012).

Ce troisième état de transition est disparu lors du thermogramme des fibres de CMC, majoritairement formé par la cellulose. Cette disparition est affirmée par l'apparition du taux maximal de perte de masse de la courbe dérivée (DTG) des fibres CMC plus tôt que les fibres BC et EPN (Poletto et al., 2012).

Non seulement la différence entre les taux maximaux de dégradations des fibres était claire, mais nous constatons aussi un large écart entre les masses restantes du résidu, vers la fin de l'essai. La quantité de résidus du BC était plus élevée, comme attendu, de 19 % et de 8 % par rapport aux fibres de CMC et EPN respectivement. Ce décalage qui favorise le BC est dû à la destruction, déjà faite, de la cellulose et des autres composantes de bois subissant un traitement thermique à 400 °C.

Les fibres traitées par le silane (KH550) ont subi une augmentation distincte en quantité de résidus de carbonisation par rapport à celles non traitées. D'après Jin et al. (2020), cette amélioration est principalement attribuée à la présence du groupe alkoxysilane.



Figure 3.3 Courbes de dégradation thermique par thermogravimétrie et ses dérivées des fibres (CMC, BC et EPN) avec et sans traitement

Un polymère biodégradable est sensible aux conditions environnementales externes. En particulier, lorsque le PLA est chauffé à une température supérieure ou proche de la température de fusion on attend une dégradation thermique du polymère (Jin et al., 2020). En regardant les courbes DTG des deux matrices utilisées (Figure 3.4), un pic évident a été observé à environ 370 °C, et ce pic implique la décomposition typique du PLA pur par la libération d'oligomères cycliques, de molécules de lactide, de CO et de CO2 (Yatigala, 2017; Zhang et al., 2020b).



Figure 3.4 Courbes de dégradation thermique par thermogravimétrie et ses dérivées des polymères utilisés (PLA 3D450 et PLA 3D850)

Lors de l'élaboration des biocomposites, les échantillons présentent une température de dégradation retardée par rapport à celles des fibres (annexes A et B), mais accélérée vis-à-vis la matrice pure. Il semble que le polymère environnant protège la fibre de la dégradation à basse température (Mofokeng et al., 2012).

Tous les biocomposites sont thermiquement stables jusqu'à 270°C, où le poids des échantillons a commencé à diminuer et dépasser 1 % du poids initial (Figure 3.5). Ce résultat nous informe qu'il est possible d'élargir l'intervalle d'utilisation de ces matériaux dans l'impression 3D des objets puisque l'aptitude d'augmenter la température donne naissance à la création des biocomposites à teneurs de fibres plus importantes (Khayat, 2018).



Figure 3.5 Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et la dérivée thermogravimétrique (DTG) des composites P1CMC10, P1BC10 et P1EPN10

Une autre information est obtenue à partir de la figure 3.5. Les températures de début et de fin de dégradation ( $T_{Ddég}$  et  $T_{Fdég}$ ) des composites en BC ont les valeurs les plus faibles parmi tous les composites bien que ce dernier possède le rapport L/D le plus élevé. En s'appuyant sur le travail de Sheng et al. (2019), on peut admettre que le BC, ayant une surface spécifique importante, facilite le transfert de la chaleur dans le composite. Alors, ce renfort qui est le résidu de la pyrolyse joue le rôle d'un catalyseur de la dégradation du biocomposite. Ce type de fibre formé majoritairement par le carbone organique donne à ses composites son caractère de stabilité thermique à haute température et confirme l'importante quantité de masse résiduelle (Zhang et al., 2020b).

Les résultats présentés dans l'annexe B montrent que l'utilisation du traitement des fibres a influé les températures de décomposition correspondante au taux maximal de perte de masse des biocomposites. D'après Sanderson (1976), l'application du KH-550 a formé une nouvelle liaison Si–O ayant une énergie de liaison 460 kJ/mole, et a créé des liens chimiques plus forts et étroits entre les fibres de bois et la matrice. Cette

interaction demande beaucoup plus d'absorption de chaleur avant sa dégradation totale. Bajwa et al. (2019) ont trouvé aussi que l'amélioration de la liaison interfaciale matrice/charge contribue à la stabilité thermique des composites. Donc, le progrès en termes d'énergie de liaison dans les composites à base de fibres traitées au silane indique une meilleure adhésion des fibres dans la matrice (Oza, 2013). On peut conclure que l'augmentation apparente de la  $T_{Ddég}$  et  $T_{Fdég}$  de 5 °C et de 6 °C pour l'ajout de fibres de biochar traitées qui se poursuit faiblement avec les composites en EPN et en CMC, se coïncide avec la littérature et valide la bonne pénétration du silane dans les composants du CBP.

En se basant sur la littérature et particulièrement sur le travail de Varsavaş (2017), la mise en forme par moulage par injection et par impression 3D n'avait aucune influence sur les températures de dégradation thermique de tous les matériaux à base de PLA (toutes les valeurs sont presque égales).

#### 3.2.2.2 Résultats des essais de calorimétrie différentielle à balayage

Les paramètres thermiques, tels que la température de fusion (T<sub>f</sub>), la température de cristallisation (T<sub>c</sub>), la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), l'enthalpie de fusion ( $\Delta$ H<sub>f</sub>), l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta$ H<sub>c</sub>), et le taux de cristallinité (X<sub>c</sub>) des différentes formulations étudiées sont rapportés dans l'annexe C. Ces paramètres sont extraits des courbes du deuxième cycle de chauffage après avoir éliminé l'impact de l'histoire thermique précédente.

L'extrusion conduit à une dégradation du PLA avec des scissions de chaînes. Cette dégradation, qui génère des chaînes plus petites et plus mobiles, peut entraîner une augmentation du degré de cristallinité (Açık, 2014). Donc, tous les tests faits sont sur des échantillons qui ont passé par le même parcours de mise en forme : deux extrusions puis impression 3D (détaillés dans la partie méthodologie).

Les éprouvettes injectées n'étaient pas soumises à des essais de calorimétrie différentielle pour les deux raisons suivantes : 1) les températures de transitions pendant les tests DSC des spécimens moulés par injection et imprimés en 3D sont toujours égales (Varsavaş, 2017) ; 2) D'après le même travail, la mise en forme par moulage par injection et impression 3D possède certaines faibles influences sur la quantité de cristal formé dans les éprouvettes dû à la différence de refroidissement entre les deux procédés. La vitesse de refroidissement lors de l'impression 3D qui est inférieure que la vitesse de refroidissement lors du moulage par injection explique le faible excès de formation de cristaux lors de l'impression dans le travail (Varsavaş, 2017).

Comme prévu, le PLA 3D450 vierge avec un MFI de 22 g/10min donne le point de fusion le plus élevé (176 °C), comparé au PLA 3D850 (169,6 °C) ayant un MFI de 8 g/10min. Ce résultat est conforme à la littérature qui stipule la relation linéaire entre la température de fusion et l'indice de fluidité du polymère (Doh et al., 2005).



Figure 3.6 Thermogrammes de fusion et de cristallisation des deux matrices P1 (PLA 3D450) et P2 (PLA 3D850)

La température de transition vitreuse  $(T_g)$  semble diminuer légèrement avec l'augmentation de la teneur en fibres de CMC, BC et EPN par rapport à celle du polymère pur.  $T_g$  dépend des caractéristiques moléculaires et de la composition du mélange (Chung et al., 2002). En effet, la mauvaise compatibilité de la matrice avec les charges ajoutées est parmi les explications de la diminution de la température de transition vitreuse (Lee et al., 2008). Par conséquent, il est possible que le composite renforcé par des fibres de EPN, qui a subi la diminution majeure de température de transition vitreuse, possède la plus faible adhérence interfaciale avec la matrice.

L'annexe C montre un écart entre les deux températures de fusion des matrices utilisées, mais l'ajout de renfort jusqu'à 15 % n'a pas produit un changement significatif par rapport au polymère vierge. Ce résultat corrobore avec celui de Tao et al. (2017) et celui de Abdulkhani et al. (2015) qui ont trouvé que la température de fusion du filament PLA/poudre de bois et PLA/CMC reste la même que celle de sa matrice pure.

Le pic correspondant à la température de fusion du composite en biochar n'a pas subi une diminution en ajoutant jusqu'à 15 % de fibres. Selon Haeldermans et al. (2021) le biochar joue encore le rôle d'un agent de nucléation dans la matrice jusqu'à une teneur de 20 %. En dépassant cette teneur, la cristallinité et la température de fusion commencent à baisser.

L'ajout des fibres dans les deux types de PLA provoque une légère augmentation de la température de cristallisation (T<sub>c</sub>). Ce résultat peut être attribué au fait que la présence de fibres naturelles entrave le mouvement des chaînes moléculaires de la matrice. Cette charge a donc besoin de températures plus élevées pour se libérer de leurs entraves afin de réaliser des transitions de phase (Sheng et al., 2019).

En contrepartie, on remarque un grand changement dans les enthalpies de fusion. Le PLA 3D450 a une valeur d'enthalpie de fusion (25,68 J/g) alors que les résultats des composites montrent des variations selon le type et la teneur en fibres. On peut admettre

que l'enthalpie de fusion tend à diminuer en augmentant la quantité de chacune des trois fibres non traitées utilisées pour les deux matrices.

Par ailleurs, le taux de cristallinité du PLA 3D450 et PLA 3D850 est respectivement 26 % et 37 %. L'incorporation de renforts apporte une augmentation dans le taux de cristallinité, notamment les composites en PLA 3D850. L'addition de 10 % de chacune des fibres EPN et CMC dans cette matrice permet d'obtenir respectivement un gain de 7 % et 39 % en taux de cristallinité par rapport au PLA (annexe C). Cette importante augmentation s'explique par deux phénomènes : 1) La présence de particules de renfort constitue un agent de nucléation favorisant la croissance cristalline ; 2) La différence de cristallinité entre les deux composites est expliquée par les fibres CMC majoritairement formées de cellulose qui constituent une substance ayant une grande cristallinité (Bouafif et al., 2009b). Le composite P2BC10 montre un faible gain de cristallinité expliqué par la destruction de la majorité des régions amorphes par le traitement de pyrolyse à 400 °C (Spoljaric et al., 2009).

En plus de la teneur et le type de fibre utilisée, le traitement thermique par le silane a un impact direct sur le résultat final des courbes de l'analyse (DSC) (annexe C). Les fibres non traitées possèdent une faible compatibilité avec le PLA, en raison de l'encombrement stérique qui limite la mobilité de la chaîne moléculaire de la matrice. Tandis que le traitement des fibres, qui améliore la liaison interfaciale, crée moins d'affaiblissement et de limitation à la matrice pour aboutir finalement à une meilleure cristallinité (Qian et al., 2015).

Les propriétés mécaniques, la dispersion des fibres et le taux de cristallinité sont étroitement liés. D'après les essais de DSC, on peut affirmer que le durcissement des composites en PLA est généralement accompagné d'une amélioration de la cristallinité (Qian et al., 2018). En effet, la capacité de cristallisation du PLA était faible, de sorte qu'une croissance de la production du cristal est produite, lorsque l'effet de nucléation s'est formé (Ikram et al., 2016).

## 3.2.3 Propriétés morphologiques

La MEB est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon avec une approche maximale de 20  $\mu$ m dans le cas de notre matériel utilisé. Les observations au MEB sont appliquées à des surfaces fracturées en traction de divers composites. Ces numérisations sont illustrées dans les figures 3.7 à 3.13. Ils sont analysés afin de comprendre les mécanismes de rupture et également étudier les interactions possibles entre les différents composants.

À première vue, la position de la fracture de la matrice ne coïncide pas avec celle des composites puisque les fibres ont une tendance à se détacher de la matrice en traction. Les résultats ont montré que l'intégration de la charge naturelle dans un matériau composite ne donne pas toujours le résultat de renforcement attendu, puisque le renfort ne peut pas jouer un meilleur effet d'amortissement lorsqu'il est soumis à une contrainte (Gong et al., 2019).

Le PLA pur montre, généralement, une surface relativement lisse, d'après les micrographies rapportées par Tomé et al. (2011) et Tawakkal et al. (2014). Alors que, l'ajout des fibres (CMC, BC et EPN) s'est avéré qu'il provoque une surface de rupture plus rugueuse ainsi que des déformations plastiques localisées. Cette rugosité peut être traduite par la nécessité de plus d'énergie pour le bris de l'échantillon, d'après Petchwattana et al. (2019).

Les surfaces de rupture des composites en CMC sont indiquées sur les figures 3.7. La figure 3.7a est une vue d'ensemble du composite P1CMC10 montrant une dispersion uniforme de CMC dans la matrice. Plus loin sur la figure 3.7b, un grand nombre de trous dans la matrice PLA apparaît. Ils représentent la localisation des fibres CMC avant la fracture. Même pour une approche de 50  $\mu$ m, il est toujours difficile d'identifier ces fibres de la matrice PLA. D'après Mathew et al. (2005), la micro charge

bien enrobée peut créer une bonne adhérence avec la matrice. Donc, on peut affirmer que la faible teneur en CMC ainsi que sa petite taille ont favorisé le recouvrement de la charge par le polymère.



Figure 3.7 Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) du composite imprimé (PLA 3D450 ; 10 % CMC)

Pour le même type et quantité de charges, on a changé la matrice du PLA 3D450 au PLA 3D850 (plus visqueux). La distinction de la fibre est plus facile dans les figures 3.8a et 3.8b. Donc, dans notre cas la fluidité provoque un meilleur mouillage de la charge, sous les mêmes conditions de fabrication. Suite à l'adhérence fibre/matrice bonifiée le cas de PLA 3D450 chargé de 10% de CMC (P1CMC10), on peut admettre que la faible viscosité perturbe la qualité de la pièce (mauvaise adhésion dans la figure 3.8c). En conclusion, la numérisation par MEB prouve le choix d'adopter la matrice PLA 3D450 dans le plan d'expériences incomplet.



Figure 3.8 Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) du composite imprimé (PLA 3D850 ; 10 % CMC)

La figure 3.9 montre une matrice en PLA 3D450 renforcé par 10% de fibres de bois d'épinette (P1EPN10). La première observation vérifie que les faisceaux de fibres de bois sont plus gros que la CMC. Cette numérisation valide les résultats du Metso (Tableau 2.2) et explique le grand nombre de problèmes affrontés lors de l'impression de ce composite (blocage de la buse). Dans ce cas de renforcement, les fibres de bois n'étaient pas bien enrobées. Le résultat représenté par la figure 3.9 indique l'absence d'adhésion chimique d'une fibre EPN avec la matrice PLA. Cette fibre est de dimensions élevées de façon qu'elle bloque partiellement la buse de l'imprimante en sortant. C'est possible que ce blocage produise la sortie de la fibre faiblement attachée à la matrice. De ce fait, il est fort probable que cette faible liaison interfaciale soit la responsable du positionnement de la ligne de fracture.

Si on compare cette figure à la figure 3.7, le composite P1CMC10 possède toujours une meilleure interaction. Donc, l'ajout de CMC contribue mieux à avoir un composite homogène. En dépit de ce résultat, les propriétés mécaniques du P1CMC10 étaient proches à celles du P1EPN10. Cela ne peut être expliqué que par l'effet de différence du rapport L/D entre les fibres EPN et CMC (Mathew et al., 2005).



Figure 3.9 Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) du composite imprimé (PLA 3D450 ; 10 % EPN)

La différence de microstructure entre les fibres naturelles et le biochar est transmise à leurs composites (Ayadi et al, 2020). Comme indiqué précédemment, le biochar est caractérisé par une structure poreuse. Cette porosité est le principal contributeur à l'unicité de la structure des composites en biochar.

Au cours du processus de la mise en forme des CBP, les polymères thermoplastiques se sont fondus et pressés dans les pores du biochar (Figure 3.10) (Zhang et al., 2018). Le mélange mécanique donne naissance à une structure spéciale, nommée emboîtement physique/mécanique par Das et al. (2016a). Cette dernière peut transférer efficacement les contraintes et suggère des propriétés mécaniques importantes des composites en PLA/biochar.



Figure 3.10 Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) du composite imprimé (PLA 3D450 ; 10 % BC)

Dans les micrographies MEB de composites à base de fibres traitées avec le silane, on cherche à produire une liaison chimique entre la charge et la matrice. Il est très dur de distinguer les fibres de la matrice dans la figure 3.11, ce qui suggère un recouvrement total des fibres par le polymère.

Avec l'augmentation de la concentration en KH-550 jusqu'à 2 %, les particules de cellulose traitées ont subi un agrandissement de taille, ce qui entraîne une plus importante surface d'adhérence. Alors qu'une interface plus faible pour les fibres CMC non traitées facilite la fracture sous efforts externes (Wang et al., 2017).

On constate dans la figure 3.11 moins de trous et de vides sur la surface de rupture ce que prouve que les fibres sont attachées davantage. Les dimensions des vides sont plus importantes que celle des fibres CMC non traitées. Cela peut être expliqué par deux facteurs : 1) un grossissement des fibres suite au traitement ; 2) une meilleure liaison interfaciale expliquée par l'arrachement de la matière avec la fibre lors de la fracture. Finalement, on peut conclure que le traitement de surface a amélioré l'adhérence entre les fibres et la matrice d'après l'observation microscopique.

La visualisation microscopique par le MEB montre la différence entre les échantillons fabriqués à l'aide d'impression 3D par FFF et de moulage par injection. On peut

clairement constater que tous les échantillons imprimés ont des teneurs en vides élevées avec la présence possible des espaces entre les couches. Cela peut être attribué à la répartition inégale des polymères fondus lors de l'extrusion du filament et à une mauvaise adhérence entre les couches (Rahim et al., 2016).



Figure 3.11 Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) du composite imprimé (PLA 3D450 ; 10 % CMC traité)



Figure 3.12 Observation de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une pièce imprimée ayant différents degrés d'adhésion

On peut distinguer dans un même échantillon imprimé, des couches et des trames espacées par des vides dans un coin et une adhésion parfaite dans un autre niveau, comme le montre la figure 3.12. Cela est probablement dû à la vitesse d'entraînement constante d'un filament de diamètre variable lors du processus d'impression.

En contrepartie, les échantillons injectés ont une surface de fracture rugueuse avec une ligne de déchirure. Cette qualité de surface est due à la pression constante dans le moule qui entraîne un degré élevé de remplissage de l'objet. De plus, un processus de moulage par injection guide les granules dans un circuit de température constante. La pression de tassement élevée conduit à une concentration importante de flux dans le moule et améliore la compacité du matériau injecté (Figure 3.13). Par la suite, les polymères fondus sont capables de remplir entièrement l'empreinte, ainsi que de former des liaisons étroites entre les chaînes polymères et les fibres (Vega et al., 2016).



Figure 3.13 Observations de microscopie électronique à balayage (MEB) des composites (PLA 3D450 ; 10 % CMC ; injecté) (a) et (PLA 3D450 ; 10 % CMC ; imprimé) (b)

# 3.3 Propriétés mécaniques et stabilité dimensionnelle

# 3.3.1 Analyse de variance

L'analyse de variance (ANOVA) a permis d'étudier les effets des facteurs sur les propriétés mécaniques et physiques des biocomposites (Tableau 3.1). Les tests de Fisher (F) de l'ANOVA permettent d'étudier l'effet des différents facteurs et leurs interactions sur chaque réponse avec un niveau de signification de  $\alpha$ =0,05.

	Traction				Flexion		Impact	Stabilité dimensionnelle	
	ET	R <sub>m,T</sub>	E <sub>R,T</sub>	E <sub>F</sub>	R <sub>m,F</sub>	$\mathcal{E}_{R,F}$	aw	GM	Ge
Fibre ( $\alpha_i$ )	5,1 *	6,5 **	17,1 ***	9,1 ***	11,9 ***	11,9 ***	9,2 ***	58,4 ***	144,9 ***
Teneur $(\beta_j)$	3,6 *	78 ***	31,2 ***	4,8 *	33,4 ***	45,9 ***	45,4 ***	144,6 ***	172,9 ***
Matrice $(\gamma_k)$	13,2 ***	184 ***	121,7 ***	78 ***	29,4 ***	164,7 ***	44,4 ***	25,8 ***	1,2 n.s.
Agent de couplage $(\delta_l)$	4 *	1 n.s.	17 ***	0,5 n.s.	0,1 n.s.	0,4 n.s.	0,1 n.s.	7,6 **	12,5 ***
Procédé $(\theta_m)$	51,6 ***	161,6 ***	,004 n.s.	159 ***	47,9 ***	6,2 *	5 *	140,9 ***	33,8 ***
$\alpha_i \ge \beta_j$	9,6 ***	10,9 ***	3,8 **	18,4 ***	6,1 ***	17,2 ***	1,2 n.s.	23,4 ***	33,2 ***
$\alpha_i \ge \gamma_k$	0,4 n.s.	4,7 *	19,6 ***	7,2 ***	13,5 ***	6,7 **	3,5 *	13,3 ***	4,7 *
$\alpha_i \ge \delta_l$	1 n.s.	0,4 n.s.	4 *	4,7 *	3,2 *	6,4 **	1,5 n.s.	0,4 n.s.	11,6 ***
$\alpha_i \ge \theta_m$	0,7 n.s.	14,2 ***	4,9 **	23,1 ***	9,4 ***	23,7 ***	0,7 n.s.	2 n.s.	20,8 ***

Tableau 3.1Résultats des analyses de variance (ANOVA) avec les valeurs de F et leurs significations pour chaque source de<br/>variation pour les propriétés mécaniques et physique

ET module d'élasticité en traction ; R<sub>m,T</sub> contrainte maximale en traction ; E<sub>R,T</sub> déformation à la rupture en traction ; E<sub>F</sub> module d'élasticité en flexion ; R<sub>m,F</sub> contrainte maximale en flexion ; E<sub>R,F</sub> déformation à la rupture en flexion ; a<sub>w</sub> résilience ; G<sub>M</sub> Gonflement en masse ; G<sub>E</sub> Gonflement en épaisseur

\* : significatif à 0, 05 ; \*\* : significatif à 0,01 ; \*\*\* : significatif à 0,001 ; n.s. : non significatif.

L'ANOVA indique que les différents facteurs : le type de fibre ( $\alpha_i$ ), la teneur en fibres ( $\beta_j$ ), le type de matrice utilisé ( $\gamma_k$ ) et le procédé utilisé (impression 3D et injection) ( $\theta_m$ ), influencent d'une manière significative les propriétés mécaniques en traction, flexion et impact. Cependant, le facteur de traitement de fibres par le silane ( $\delta_l$ ) n'a pas montré d'effet significatif sur toutes les réponses. Alors qu'un effet significatif apparaît lors de l'interaction entre ( $\alpha_i$ ) et ( $\delta_l$ ). Cette signification s'explique par l'hypothèse suivante : la variation de l'effet du traitement des fibres sur les propriétés des composites dépend du type de fibres choisi

## 3.3.2 Propriétés mécaniques

La détermination des propriétés mécaniques statiques des biocomposites est d'une importance capitale pour leur application. En effet, l'intégration de renfort influe directement les caractéristiques du nouveau matériau selon plusieurs paramètres : la taille, le type et le taux des particules, et la présence de l'agent couplant. L'influence du procédé de mise en forme n'est pas moins précieuse. Le moulage par injection était, aussi, intégré dans notre étude, pour des formulations bien spécifiques, afin de comparer le nouveau procédé d'impression 3D avec un procédé conventionnel. Les éprouvettes obtenues ont été soumises à trois différents essais mécaniques (traction, flexion et résilience) dans le but de déterminer la capacité de chaque matériau à fonctionner dans différentes conditions de charge et prévoir finalement leurs applications possibles.

## 3.3.2.1 Propriétés en traction

Les essais de traction ont été réalisés sur des échantillons 'dog-bone' imprimés. La direction d'allongement pendant les mesures est parallèle aux plans contenant les couches imprimées. Il est largement admis que ce type d'essai est très sensible à l'angle de remplissage et les faibles sections de liaison des couches. En effet, les vides causés par le procédé de fabrication limitent le transfert uniforme de la contrainte et génèrent

des zones d'initiation de fissures, conduisant à la rupture brusque du spécimen (Dong et al., 2014; Pickering et al., 2016). Les résultats d'impression reflètent, donc, dans une large mesure le niveau de liaison entre les couches (Zhu, 2018).

## Effet de la matrice sur les biocomposites

On peut observer sur la figure 3.7 que le PLA 3D450 et les composites à base de cette matrice présentent des modules de Young et des résistances maximales à la traction plus élevés que les composites PLA 3D850. Dans les mêmes conditions d'impression, le module de Young a diminué de 27 % du PLA 3D450 au PLA 3D850. Cette baisse était attendue vu qu'on a remarqué que le PLA 3D450 possède une meilleure adhésion entre couches (voir les deux observations microscopiques figure 3.7 et 3.8). Ce résultat est conforme aussi à l'affirmation de Zhu (2018) qu'une viscosité plus élevée entraîne une adhésion plus faible entre les couches imprimées.

La diminution se poursuit dans les composites ayant des matrices différentes et gardant les mêmes teneurs et types de fibres (Figure 3.14). Ceci est justifié par l'étude de Bledzki et al. (2005) qui ont affirmé que le choix d'une matrice polymérique d'indice de fluidité élevé donne une structure de réseau continue et rigide davantage. Donc, cette amélioration structurelle résulte une bonne répartition et un meilleur mouillage de fibres.

Les mesures obtenues pour la résistance à la contrainte maximale montrent que le PLA 3D850, le moins fluide, et leurs composites ont les valeurs les plus élevées (Figure 3.15). En effet, un MFI supérieur, le cas du PLA 3D450, indique un polymère avec une chaîne moins longue qui donne moins d'enchevêtrements. Ainsi, une plus basse viscosité entraîne de son tour plus de mobilité de chaîne et une résistance moins élevée simultanément (Sarabi et al., 2012).

En dépit de la faible résistance maximale à la traction, le PLA 3D450 possède :1) un meilleur module de Young sans renfort et avec les trois types de charges ; 2) une

meilleure qualité d'impression ; 3) une excellente imprimabilité. Ces atouts font de ce polymère un centre d'intérêt dans le reste des formulations du plan factoriel incomplet.



Figure 3.14 Effet de la matrice sur le module d'élasticité en traction des composites imprimés renforcés par 10 % de fibres



Figure 3.15 Effet de la matrice sur la contrainte maximale en traction des composites imprimés renforcés par 10 % de fibres

## Effet de l'ajout de charge sur les biocomposites

D'après la figure 3.16, on observe que plus qu'on augmente la teneur en fibres de CMC et de EPN, plus le module d'élasticité des composites progresse. Avec des pourcentages de renforcement variant de 5 à 15 %, le module a augmenté de 27 % et de 13 % par rapport au polymère vierge pour les composites chargés par les fibres CMC et EPN, respectivement.

Étant donné que les fibres CMC et EPN sont très hydrophiles, comme indiqué précédemment, une faible liaison interfaciale avec le PLA hydrophobe est formée. Cet affaiblissement était attendu en raison du fait que l'ajout de fibres aux thermoplastiques: 1) réduit la ductilité de la matrice polymère ; 2) limite l'enchevêtrement des chaînes de PLA sous tension ; 3) délimite le transfert de contraintes entre la matrice et la charge (Qian et al., 2018).

La résistance à la traction est devenue meilleure à faible teneur en BC, et elle a même dépassé le module de Young du PLA pur. Ce phénomène suggère que le renforcement par le biochar possède un effet plus positif que les autres charges en termes de rigidité. Cette affirmation est expliquée par la conclusion de Zhang et al. (2020b) qui a constaté que la carbonatation à haute température réduit l'hydrophobicité des fibres naturelles et améliore la comptabilité avec la matrice.

La contrainte maximale en traction décrit la capacité d'un matériau à subir une contrainte sans être endommagé. En général, la contrainte maximale en traction est sensible davantage aux propriétés de la matrice et à l'interaction interfaciale entre les fibres et la matrice (Wang et al., 2011).

L'ajout de fibres affecte la contrainte maximale du composite pour les trois types de charges utilisés, mais le biochar possède toujours les meilleurs résultats présentés par la figure 3.17. Il a été prouvé qu'il n'y a pas de réaction chimique entre les biochars et les polymères (Zhang et al., 2020a). De ce point de vue, l'interaction interfaciale des
composites de biochar peut se résumer en deux aspects. Le premier est le verrouillage physico-mécanique. Une fois les polymères ont rempli les pores du biochar (voir l'observation microscopique de la figure 3.10), ce dernier s'engage étroitement avec le polymère. Pendant l'essai de traction, une partie de la contrainte résiduelle est stockée à l'intérieur des verrouillages physiques/mécaniques, ce que renforce la combinaison fibre/matrice.



Figure 3.16 Effet de la teneur en fibres sur le module d'élasticité en traction des composites imprimés en PLA 3D450

Le deuxième aspect est attribué aux polymères. Le PLA, jouant le rôle de liants dans le mélange, apporte une contribution en termes de liaison avec tous types de fibres. Plus précisément, la force de Van der Waals (VDW) peut également fournir une solution pour l'interaction interfaciale des composites de biochar en termes d'attraction moléculaire. L'énergie de liaison VDW est bien inférieure à celle de la liaison chimique et de la liaison hydrogène. Mais la grande  $S_{BET}$  de biochar a considérablement augmenté la surface de contact, pour avoir finalement une importante force VDW résultante. Par conséquent, la forte concentration de nombreuses liaisons VDW a amélioré la force de liaison de l'interface (Li et al., 2018).

En augmentant la teneur en charge de chacune des fibres jusqu'à 15 %, la résistance maximale est affaiblie de 20 MPa pour le PLA 3D450 (Figure 3.17). Cette diminution peut être attribuée à un mauvais recouvrement de la surface des fibres. Ce phénomène, bien documenté par Bouafif et al. (2009a), explique cette perte de résistance par l'agglomération de particules de manière que le polymère n'arrive plus à mouiller parfaitement toute la charge. Cette incohérence entraîne moins de résistance due à l'incapacité des fibres de supporter le transfert de contrainte de la part du polymère. Dans le même contexte, Bibo et al. (1996) ont montré que l'augmentation du taux de fibres crée des points de concentration des contraintes de manière à avoir des zones plus fragiles que d'autres, causant une chute de la résistance.



Figure 3.17 Effet de la teneur en fibres sur la contrainte maximale en traction des composites imprimés en PLA 3D450

Une autre propriété mécanique d'intérêt est l'allongement à la rupture qui dépend de plusieurs paramètres liés au matériau ainsi qu'au procédé. Gkartzou et al. (2017) ont constaté que le diamètre de buse le plus grand a donné l'allongement maximal de leur CBP. De ce résultat vient le choix de la buse 0,8 mm au lieu de 0,6 mm qui a causé plusieurs problèmes de bouchage lors des essais préliminaires.

La ductilité des échantillons élaborés avec les fibres CMC, EPN et BC diminue de 31 %, 27 % et 26 %, respectivement, à la suite de l'augmentation de la teneur en renfort jusqu'à 15 % dans une matrice en PLA 3D450 (Figure 3.18). Il est clair que les valeurs d'allongement à la rupture suivent celles de résistance à la traction. Toute diminution de l'allongement à la rupture est due à la faible capacité des fibres à se déformer plastiquement sans se rompre ou à la mauvaise compatibilité entre les fibres et la matrice thermoplastique (Petchwattana et al., 2019).

Révélant que cette diminution, suite à une faible interaction interfaciale fibre/matrice, produit des zones de faible transformation de contrainte à travers l'interphase. Ces zones, d'après Nourbakhsh et al. (2010), donnent naissance à des zones de concentration de contrainte qui se produisent davantage en augmentant la teneur en fibre. Ces zones de faiblesse, par conséquent, forment la cause majeure de la diminution de la ductilité et des différentes autres propriétés mécaniques des composites traditionnels. D'où vient l'idée d'ajouter un troisième composant qui pourrait mettre en évidence la fabrication des CBP (Petchwattana et al., 2019).



Figure 3.18 Effet de la teneur en fibres sur la déformation à la rupture en traction des composites imprimés en PLA 3D450

## Effet du traitement des fibres par agent de couplage sur les biocomposites

Dans cette sous-partie, on tend à mettre en évidence les propriétés mécaniques, en particulier la contrainte maximale à la traction et le module de Young, par l'application d'un traitement de  $\gamma$ -aminopropyl triméthoxy silane sur les fibres.

Pendant le processus d'extrusion, on a constaté, comme Wang et al. (2011), que l'ajout des fibres (spécialement pour le EPN) à la matrice, fragilise énormément l'extrudât. La mise en rouleau était de plus en plus compliquée en augmentant la teneur de fibre et cette facilité de bris empêche le bon déroulement de la mise en forme du composite.

La fabrication additive par extrusion est aussi un processus très dépendant de la rhéologie. On a constaté plus d'uniformité sur les filaments ainsi que les éprouvettes imprimées avec les trois types de composites ayant les fibres traitées par le KH-550.

Ce progrès est expliqué par le résultat trouvé par Wang et al. (2017), qui affirment que les biocomposites à fibres de celluloses traitées par le KH-550 ont une fluidité meilleure de 30 % que ceux ayant des fibres non traitées. Cette amélioration crée des composites capables d'être imprimés avec une vitesse plus importante.

En appliquant un traitement de 2 % en poids, le module de Young ainsi que la contrainte maximale à la traction des trois composites ont augmenté, particulièrement le PLA 3D450 renforcé par 10% de fibres de CMC traités (P1CMCS10) a été amélioré de 12 % et 4 %, respectivement. La distribution uniforme des fibres de CMC dans le composite était propice à l'amélioration des propriétés mécaniques, et conduit ainsi à une meilleure résistance à la traction. Cela peut s'expliquer, d'après Jin et al. (2020), par le fait que la chaîne latérale alkyle greffée sur la surface de la fibre traitée et la chaîne latérale du PLA ont pénétré l'une dans l'autre de manière que les molécules étaient bien entrelacées (voir observation microscopique figure 3.11). Par conséquent, la surface de contact effective de la matrice polymère et la force d'interaction entre les molécules ont augmenté. En d'autres termes, les résultats prouvent que le traitement

par KH-550 entraîne une amélioration de la compatibilité de l'interface entre le PLA et les fibres de CMC traité ainsi que les autres fibres ayant moins de cellulose. Cette meilleure compatibilité crée un meilleur transfert de contrainte qui valide l'amélioration des propriétés mécaniques trouvées (Orue et al., 2016).



Figure 3.19 Effet du traitement des fibres sur le module d'élasticité en traction des composites imprimés en PLA 3D450 renforcés par 10 % de fibres



Figure 3.20 Effet du traitement des fibres sur la contrainte maximale en traction des composites imprimés en PLA 3D450 renforcés par 10 % de fibres

L'amélioration faite dans le sous-produit (filament) et le produit final imprimé inspire la création d'un matériau mieux répondant aux exigences d'imprimabilité et élargit la piste de l'utilisation des CBP dans la fabrication additive ainsi que d'autres procédés.

Effet du procédé de mise en forme sur les biocomposites

Dans cette partie une analyse comparative est exécutée entre les propriétés mécaniques des échantillons produits par injection et par impression 3D. Suite à cette étude, on attend que les produits obtenus par injection présentent les meilleures performances.

Les échantillons issus du procédé conventionnel sont injectés à haute pression. En effet, l'homogénéité de la température sur tout le mélange favorise un excellent enchevêtrement des chaînes polymères, ainsi qu'un bon mouillage des fibres dans la matrice, ce qui résulte des matériaux solides et rigides (voir l'observation microscopique dans la figure 3.13) (Long et al., 2019).

Alors, le procédé d'injection élabore des éprouvettes agissant dans leur ensemble tandis que l'échantillon imprimé est composé d'un certain nombre de couches dans lesquelles la force de liaison entre elles est limitée. Par ailleurs, les chaînes polymères ont un faible degré d'association entre les trames de sorte que les chaînes sont sensibles davantage à la rupture.

On remarque des réductions significatives des valeurs de (Figure 3.21 et 3.22). En effet, les résultats du polymère vierge étaient très proches pour les deux procédés (les valeurs de  $R_m$  et de E pour le PLA 3D450 ont augmenté avec l'injection de 5 % et 4 %, respectivement). En contrepartie, l'injection d'un mélange contenant 10 % de CMC produit la meilleure progression de la résistance à la traction : 25 % pour E et 38 % pour  $R_m$ . La raison explicative de l'écart entre les deux procédés de fabrication peut être la différence dans l'orientation des renforts ; étant presque tous parallèles à l'axe longitudinal le cas des spécimens injectés et orientés à 45° (structure texturée de ±45°) pour les échantillons imprimés. En outre, la disposition des renforts dans les

éprouvettes injectées conduit à un mécanisme de transfert de charge plus efficace pour la résistance et la rigidité (Varsavaş, 2017).



Figure 3.21 Effet du procédé de fabrication sur le module de Young en traction du PLA 3D450 (P1) et ses composites renforcés par 10 % de fibres (CMC, BC, EPN)



Figure 3.22 Effet du procédé de fabrication sur la résistance maximale en traction du PLA 3D450 (P1) et ses composites renforcés par 10 % de fibres (CMC, BC, EPN)

L'allongement à la rupture des échantillons injectés est présenté par la figure 3.23. On constate qu'à la suite de l'ajout de 10 % de charge, l'élasticité a subi une large diminution (plus que 50 % d'aptitude à l'allongement) par rapport au polymère injecté. Mais, les valeurs de déformation à la rupture des composites restent très proches pour les deux procédés. L'énorme détérioration est provoquée par la faible capacité des fibres naturelles à se déformer sans se rompre et/ou par la mauvaise compatibilité entre les fibres et la matrice thermoplastique (Nourbakhsh et al., 2010). Ces défauts sont dus à la mauvaise compatibilité dans le mélange et représentent toujours des éléments affaiblissants pour l'éprouvette. Dans ce cas, le processus d'injection produit moins de zones de faiblesse puisqu'il favorise l'enchevêtrement des chaînes polymériques et favorise davantage l'allongement.

En FFF, l'élasticité des composites diminue seulement de 15 % par rapport au polymère vierge tout en restant proche à l'injection. La déformation des échantillons imprimés repose principalement sur l'angle de trame, d'après Lay et al. (2019). Donc, on peut admettre qu'un remplissage de  $\pm 45^{\circ}$  présente un bon choix puisqu'il donne une élasticité comparable au procédé conventionnel (P1EPN10 est plus élastique que P1EPN10INJ). En dernier lieu, la diminution d'élasticité des composites imprimés, suite à l'intégration des fibres, est causée par la formation de microfissures et la multiplication des vides qui contribuent à une mauvaise adhésion entre les couches. Ceci, à son tour, réduit la déformation nécessaire avant d'atteindre le point de rupture des matériaux.

Tout compte fait, l'utilisation d'une température constante pendant le processus d'injection induit l'enchevêtrement des chaînes du PLA et facilite l'intégration des fibres naturelles. Par conséquent, les échantillons injectés sont capables de s'allonger davantage avant d'atteindre le point de rupture. Sauf que pour des éprouvettes imprimées on a pu atteindre l'élasticité de celles injectées et la dépasser, malgré les nombreux défauts de la fabrication couche par couche.



Figure 3.23 Effet du procédé de fabrication sur la déformation à la rupture en traction du PLA 3D450 (P1) et ses composites renforcés par 10 % de fibres (CMC, BC, EPN)

#### 3.3.2.2 Propriétés en flexion

Les propriétés de flexion des biocomposites ont montré une tendance similaire à celles déduites des tests de traction (Figures 3.24 et 3.25). En effet, un  $E_f$  des composites en PLA chargé par des fibres en EPN, CMC ou BC s'approche du module de la matrice. Alors que, les valeurs de  $R_{m,F}$  ne cessent de diminuer en augmentant la quantité de fibres (Bajwa et al., 2019), conformément aux résultats des essais de traction.

Le renforcement par une faible quantité massique de BC a donné les meilleurs résultats en termes d' $E_f$  car le biochar peut agir dans ce cas comme un lubrifiant. Ce caractère donne une émulsion plus cohérente et aide aussi à la dispersion d'un deuxième type de fibre dans la matrice (Zhang et al., 2020b).

Le cas de renforcement par la CMC, les propriétés sont très inférieures à celles du PLA pur. Cependant cette matrice, en tant que matériau semi-cristallin, doit permettre d'améliorer les propriétés de flexion en raison de sa cristallinité inhérente (Pongtanayut et al., 2013). Ce résultat apparaît clairement en traction et peut être expliqué par le faible rapport L/D de CMC par rapport aux autres fibres (Migneault et al., 2008).



Figure 3.24 Effet de la teneur en fibres sur le module d'élasticité en flexion des composites imprimés en PLA 3D450



Figure 3.25 Effet de la teneur en fibres sur la contrainte maximale en flexion des composites imprimés en PLA 3D450

Suite à la variation de la teneur en fibres, la  $R_{m,F}$  suit la même évolution que  $R_{m,T}$  avec des valeurs plus importantes pour tous les mélanges. Donc, on peut affirmer, comme (Das et al., 2016b), que la dispersion des particules dans les composites particulièrement la charge CMC a le même degré d'importance pour la flexion que la traction.

Suite à une augmentation de la teneur en fibres traitées ou non traitées, l'allongement  $\mathcal{E}_{R,T}$  est trois fois plus important lors d'un essai de flexion qu'en traction. Mais, les deux tests gardent la même tendance à la décroissance. En particulier, les fibres de CMC possèdent des valeurs très supérieures aux autres renforts. À 5 % de charge, la déformation à la rupture a dépassé celle du PLA vierge (Figure 3.26). En guise de conclusion, ce type de fibre a donné la meilleure aptitude à l'allongement en flexion aux biocomposites pour les deux types de PLA.



Figure 3.26 Effet de la teneur en fibres sur la déformation à la rupture en flexion des composites imprimés en PLA 3D450

Les échantillons injectés en PLA 3D450 n'étaient pas cassés au cours des tests de flexion. Les éprouvettes vierges imprimées également restent attachées vers la fin du test, montrant ainsi une meilleure ductilité et résistance à la flexion. En ajoutant une

charge au polymère, les éprouvettes injectées et imprimées partagent les mêmes propriétés en traction : 1) faible réduction de résistance et de rigidité ; 2) diminution importante d'allongement avec l'injection. En bref, la similarité des résultats entre les deux tests de caractérisation mécanique (traction et flexion) reste présente même en jouant sur le type de procédé de fabrication.

#### 3.3.2.3 Résistance à l'impact

La résistance aux chocs est une propriété de haut degré d'importance. Elle reflète la capacité du matériau à absorber l'énergie d'impact avant la fracture. L'importance de ce test apparaît dans les applications ou l'objet peut subir un impact soudain. Dans ce cas, il est important d'analyser le comportement de chaque objet en biocomposites lors d'un choc. Les mêmes effets sont discutés dans cette partie.

Effet de la matrice sur la résistance aux chocs des biocomposites

On observe, d'après la figure 3.27, une baisse continue de l'énergie d'impact absorbée, en passant du PLA 3D850 au PLA 3D450. En effet, le passage d'un MFI de 8 g/10min à 22 g/10min est probablement le principal facteur affectant l'énergie d'impact absorbée de l'ordre de 14 %, 29 % et 18 % pour les composites contenant 10 % de fibres CMC, BC et EPN, respectivement.

Ce résultat est en relation avec les caractéristiques mécaniques de chacun des agents matriciels. Admettant que le PLA 3D850 a le MFI le plus bas. Il possède, alors, la chaîne moléculaire la plus longue ainsi que la masse moléculaire la plus élevée (Qiu et al., 2006). Il a été signalé dans le même travail que la résistance au choc était proportionnelle à la masse moléculaire du polymère. D'où l'affirmation que la forte diminution (12 %) entre la capacité d'absorption de chocs du PLA 3D850 et le PLA 3D450 est due à l'écart de 14 g/10min, en termes de MFI (Figure 3.27). Tout compte fait, les mélanges à base de la matrice d'indice de fluidité le plus faible forment les objets les plus rigides.



Figure 3.27 Effet de la matrice sur l'énergie d'impact des composites imprimés renforcés par 10 % de fibres

Effet de l'ajout de charge sur la résistance aux chocs des biocomposites

Le PLA possède une nature fragile inhérente par rapport aux autres polymères comme le PEHD (Bajwa et al., 2019). En dépit de ce caractère, l'ajout des fibres plutôt rigides n'a pas augmenté la résistance du PLA 3D450 face aux chocs. L'augmentation de la fraction massique de fibres dans le mélange suit la même tendance que l'élévation de la fluidité du plastique (Figure 3.28).

Suite à l'augmentation de la masse de renfort ajoutée jusqu'à 15 % pour les fibres CMC, BC et EPN, l'énergie aw absorbée tend à diminuer progressivement de 17,4 kJ/m<sup>2</sup> (PLA 3D450) à 9,4 kJ/m<sup>2</sup>, 9 kJ/m<sup>2</sup> et 7 kJ/m<sup>2</sup>, respectivement. Cette considérable baisse peut-être expliquée par l'accroissement du volume libre dans les composites proportionnellement à l'augmentation de la masse de renfort ajoutée. L'apparition de ces pores est due à un manque de recouvrement de la totalité du renfort à cause des agglomérations (Zhang et al., 2017). En effet, le vide joue le rôle de concentrateur de contraintes, et fragilise le matériau en facilitant les mouvements segmentaires lorsque les composites sont soumis à un choc (Wang et al., 2011).



Figure 3.28 Effet de la teneur en fibres sur l'énergie d'impact des composites imprimés en PLA 3D450

Effet du traitement des fibres par agent de couplage sur les biocomposites

D'après la figure 3.29, la présence de l'agent de couplage silane dans les formulations a légèrement amélioré la résistance aux chocs des biocomposites. Deux aspects expliquent ce léger effet sur les propriétés mécaniques des biocomposites. Premièrement, le groupement actif de silane peut réagir avec le groupe hydroxyle de la fibre naturelle (Figure 1.8 b) (Girones et al., 2007; Gwon et al., 2010). La réaction avec l'agent diminue la polarité de la fibre et améliore sa mouillabilité avec la matrice. Deuxièmement, la longue chaîne carbonée de l'agent de couplage peut s'enrouler avec le PLA. Cet effet combiné permet au silane de se comporter comme un pont entre la matrice et la fibre dans les composites pour améliorer la faible interaction. Donc, le renforcement par des fibres traitées dépend principalement de la quantité de groupements hydroxyles. Dans le même sens, la CMC ayant la plus grande quantité de groupements hydroxyles (Figure 3.1) montre la meilleure amélioration de la ténacité après le traitement.



Figure 3.29 Effet du traitement des fibres sur l'énergie d'impact des composites imprimés en PLA 3D450 renforcés par 10 % de fibres

Effet du procédé de mise en forme sur la résistance aux chocs des biocomposites

L'énergie d'impact absorbée par tous les échantillons fabriqués par FFF et moulage par injection est présentée dans la figure 3.30. La résistance aux chocs des éprouvettes imprimés est clairement plus faible que celles injectées. L'ajout de renfort influe péjorativement la résistance des éprouvettes des deux procédés. Cependant, les valeurs obtenues pour le PLA 3D450 étaient plus élevées que celles rapportées ailleurs (Patterson et al., 2021). D'ailleurs, le PLA 3D450 est capable d'absorber jusqu'à 21,8 kJ/m<sup>2</sup> d'énergie d'impact via un moulage par injection et plus que 17 kJ/m<sup>2</sup> à travers l'impression 3D. En conclusion, on peut admettre qu'avoir des résultats meilleurs que la littérature approuve le choix effectué des paramètres d'impression et d'injection.

Une énorme baisse de la ténacité des composites par rapport au polymère vierge injecté et imprimé est observée dans la figure 3.30. L'explication plausible de cette chute est que le polymère est un matériau extrêmement tenace, alors que les fibres naturelles sont plutôt rigides (Taşdemir et al., 2009). Donc, l'hétérogénéité du biocomposite

affecte la quantité d'énergie absorbée pour les deux procédés de fabrication. Sauf que la ténacité est un peu favorisée en cas de moulage par injection suite à son meilleur mouillage de charge (Zhang et al., 2017).



Figure 3.30 Effet du procédé de fabrication sur la déformation à la rupture en traction du PLA 3D450 (P1) et ses composites renforcés par 10 % de fibres (CMC,

BC, EPN)

### 3.3.3 Stabilité dimensionnelle

Le problème majeur de l'utilisation des fibres de bois comme charge dans l'élaboration des matériaux composites est lié à leur point de faiblesse vis-à-vis l'humidité (Boussehel, 2018). En effet, la structure chimique du bois contient des groupements hydroxyles polaires capables de former facilement des liaisons hydrogène avec l'eau. Ces nouvelles liaisons entraînent le gonflement du matériau et ainsi la diminution de ses performances mécaniques (Rozman et al., 2000).

Les courbes d'absorption d'eau de toutes les formulations suivent la loi de Fick. La partie initiale de ce comportement typique rapporte une relation linéaire entre le gain massique ou volumique et le temps. La deuxième partie de la courbe présente la phase

de stabilité de l'eau dans les biocomposites. En effet, au cours du temps la formation de liaisons chimiques entre les molécules d'eau piégées et les fibres produit un vieillissement hydrothermique du matériau (Cataldi et al., 2014).

Dans cette partie, on a envisagé les résultats des différentes formulations pour analyser l'effet de chaque facteur sur l'aptitude hygroscopique des composites après divers cycle d'immersion dans l'eau distillée.

Effet de la matrice sur la stabilité dimensionnelle des biocomposites

La quantité d'eau absorbée pendant un test d'immersion effectué sur des CBP est principalement due à la présence de sites de liaison hydrogène dans la fibre. Elle est aussi produite par les défauts des liaisons interfaciales et les microfissures dans l'objet formé (Stokke et al., 2003). Donc, une mauvaise adhérence entre la matrice et la fibre peut créer des vides dans lesquels des quantités d'eau supplémentaire peuvent être piégées.

Les figures 3.31a et 3.31b montrent l'effet des deux matrices sur le gain massique et volumique. Les polymères PLA 3D450 et PLA 3D850 ont montré une absorption d'humidité, représentée par la masse d'eau gagnée (Harris et al., 2010), de 0,75 % et 2,46 %, et un gonflement de 0,45 % et 0,08 % respectivement. Ce résultat vérifie l'hypothèse que la fluidité des matrices est inversement liée à l'absorption d'eau. En effet, la résistance améliorée par l'utilisation du PLA 3D450 peut être expliquée par la meilleure dispersion des fibres. En plus du mouillage imparfait, la mauvaise adhésion entre les couches et les trames des composites dérivés de PLA 3D850 favorise la naissance de pores et donc produit des stations d'eau (un faible gain volumique et un gain massique important).

Admettons que les régions cristallines agissent comme des barrières à la diffusion de l'humidité (Harris et al., 2010), le matériau le plus amorphe initialement gagne beaucoup plus de poids. D'après la comparaison entre les deux matrices utilisées, on

constate une évolution plus rapide des courbes de gain massique du PLA 3D450. Ces résultats s'accordent avec celles du DSC qui affirment que le PLA 3D850 et ses composites sont les plus cristallins.



Figure 3.31 Effet de la matrice sur le gain massique (a) et le gain volumique (b) des composites imprimés renforcés par 10 % de fibres

### Effet de l'ajout de charge sur la stabilité dimensionnelle des biocomposites

En observant les résultats d'absorption d'eau, les spécimens montrent une augmentation apparente de poids pendant les premiers 96 h de l'expérience (Figure 3.32a). Les composites à diverses quantités de fibres représentent aussi une tendance similaire en gain volumique, vis-à-vis le polymère vierge (Figure 3.32b). L'absorption d'eau est rapide au cours des 24 premières heures et s'est rapprochée à la ligne de stabilité après les quatre premiers jours de l'expérience.

L'ajout supplémentaire de la charge diminue les propriétés physiques du composite en raison de son caractère hydrophile. Cette hypothèse est affirmée par : 1) la courbe du PLA 3D450 n'absorbe qu'une très faible quantité d'eau ; 2) une influence directe de l'ajout des fibres sur le gain massique et volumique du CBP (Petchwattana et al., 2019).

D'ailleurs, après 56 jours d'immersion dans l'eau distillée, l'absorption maximale d'eau était de la part des composites, particulièrement les mélanges chargés de fibres de bois. Le biochar représente le renfort le plus efficace pour réduire l'absorption d'humidité des composites. Dans notre cas, l'ajout de 15 % de biochar à la matrice en PLA 3D450 a entraîné un écart de 69 % en termes de G<sub>M</sub> et 44 % en termes de G<sub>E</sub> devant le renforcement par 15% de EPN (P1EPN15) (Figure 3.32a). La faible absorption d'eau des composites renforcés par le BC est attribuée à sa nature très hydrophobe, en raison des changements physiques, chimiques et moléculaires produits par la pyrolyse (Ayadi et al, 2020).

On constate un excès d'absorption d'eau pour les composites à base de CMC ou EPN par rapport à ceux renforcés par le même pourcentage massique de BC. En se basant sur les résultats FTIR, une augmentation claire de la concentration en groupements hydroxyles est produite lors du chargement du PLA 3D450 par des fibres de CMC ou EPN. D'après Ashori et al. (2010) l'absorption d'eau dépend principalement de : 1) la liaison hydrogène des molécules d'eau avec les groupements hydroxyles libres présents ; 2) la diffusion des molécules d'eau dans l'interface charge/matrice. Alors on

peut admettre que les composites en EPN produisent le grand nombre de liaisons hydrogène avec l'eau, et P1EPN15 possède le grand nombre de sites de résidence d'eau.



Figure 3.32 Effet de la teneur en fibres sur le gain massique (a) et le gain volumique (b) des composites imprimés en PLA 3D450

Effet du traitement des fibres par agent de couplage sur la stabilité dimensionnelle des biocomposites

Une plus faible accumulation d'eau dans les vides interfacials empêche davantage ce dernier de pénétrer dans la fibre naturelle (Zhang et al., 2020b). On a effectué un traitement de KH-550 sur les trois types de fibres afin d'améliorer la liaison interfaciale et retarder l'absorption d'eau. En se basant sur le travail de Loong (2015), le chercheur a trouvé qu'un traitement de fibre avec une concentration de 2 % d'amino-silane a donné le composite le plus résistant au test d'immersion. En utilisant cette concentration de silane, l'absorption d'eau a manifestement diminué d'environ 51 %, 20 % et 6 % pour les composites : P1CMCS10, P1BCS10 et P1EPNS10, respectivement.

Cette amélioration valide le succès du traitement qui dépend de deux réactions séparées, mais dépendantes de la façon suivante : en premier lieu la formation des silanols puis en second lieu la fixation de ces derniers à la surface des fibres. Cet accrochement est le mécanisme moteur derrière la résistance à l'humidité, car les groupes hydroxyles deviennent ciblés et mieux liés, réduisant l'affinité du composite à l'humidité (Loong, 2015).



Figure 3.33 Effet du traitement des fibres sur gain massique (a) et gain volumique(b) des composites imprimés en PLA 3D450 renforcé par 10 % de fibres

Effet du procédé de mise en forme sur la stabilité dimensionnelle des biocomposites

Les figures 3.35a et 3.35b montrent le gain massique et volumique durant le test d'absorption d'eau pour les échantillons fabriqués par les deux procédés utilisés. Tous les échantillons préparés par impression 3D avec extrusion de filament absorbent plus d'eau que celles du moulage par injection. L'humidité gagnée pour les échantillons imprimés par rapport à celles injectées est de 151 %, 189 % et 157 % pour les composites renforcés par CMC, BC et EPN, respectivement.

L'absorption d'eau plus élevée pour les échantillons FFF est attribuée à la présence de cavités et de vides entre les couches des échantillons imprimés. Comme on a mentionné précédemment, le comportement polaire des fibres naturelles favorise essentiellement l'absorption. De ce fait, les porosités peuvent contribuer considérablement à la diffusion de l'eau au sein des biocomposites. En effet, la saturation tardive des échantillons imprimés par rapport à ceux injectés est liée au temps nécessaire pour que les pores se remplissent d'eau (Duigou et al., 2016).

Pendant l'impression, une épaisseur de couche inférieure crée des pores en haut et en bas sur la surface. Ces hauts et bas relient les pores des couches adjacentes et augmentent la taille des pores comme le montre la figure 3.34 (Lay et al., 2019).



Figure 3.34 Profile de pores entre les couches d'une éprouvette imprimée (Lay et al., 2019)

De plus, l'utilisation d'une température plus élevée et irrégulière et les chocs thermiques lors de l'extrusion des filaments ont induit des microfissures sur chaque couche de l'objet. Donc, on peut affirmer que les paramètres sont responsables de la formation de microfissures et par conséquent à la tendance de l'eau à pénétrer dans les structures internes des matériaux (Leite et al., 2018).



Figure 3.35 Effet du procédé de fabrication sur le gain massique (a) et gain volumique (b) du PLA 3D450 et ses composites renforcés par 10 % de fibres

Le comportement hygroscopique des biocomposites fabriqués par FFF influence leur réponse mécanique (Duigou et al., 2016), donc limite ses applications en comparaison avec le moulage par injection.

Par ailleurs, il convient également de rappeler que les caractéristiques d'un échantillon moulé par injection ne sont pas directement comparables à un produit imprimé en 3D. Le moulage par injection soumet le matériau à des taux de cisaillement importants et à des pressions élevées qui compactent l'éprouvette produite. Les caractéristiques des matériaux extrudés sont plus proches aux échantillons imprimés (Jonsson, 2019).

Bien que l'absorption d'eau puisse nuire à la stabilité structurelle de l'échantillon, elle a également un effet positif sur la biodégradabilité. En effet, la dégradation du PLA est à base d'eau, et l'amélioration du taux d'absorption d'eau peut affecter les propriétés mécaniques, mais en contrepartie augmente le taux de dégradation du PLA (Wang et al., 2020).

### 3.4 Implications pratiques des résultats de la recherche

La compatibilité du filament biocomposite en PLA chargé de (CMC, BC ou EPN) avec l'impression 3D est testée en imprimant des objets de différentes tailles et degrés de complexité. Le processus d'impression a révélé une bonne performance du PLA contenant des fibres naturelles. Ces filaments en biocomposites présentent, alors, une option plausible pour l'utilisation des résidus industriels forestiers (RIF) dans les domaines des arts et design. L'implication des composites produits est innovante dans la mesure où elle intègre des collaborations entre scientifiques, artistes et designer. Le recyclage, l'impression et la valorisation des RIF ont permis de développer une approche de recherche intersectorielle entre arts et sciences et de systématiser l'innovation en croisant les domaines de recherche-création en arts et de la recherche expérimentale en génie. La fabrication d'œuvres et d'objets a rendu possible la reconceptualisation des savoirs et savoir-faire d'impression 3D dans leur relation à l'art écologique et l'éco-esthétique, la modélisation et la production de formes complexes, l'élaboration de la dimension.



BC (b). De la série Villes Migratoires (2019-2021). Installation in situ en périphérie de Rouyn-Noranda en Abitibi-Témiscamingue au Québec. Dimensions variables. (Design et crédit photographique par Martin Beauregard) Cette présente partie du projet de recherche-création repose sur les relations entre art, fabrication de nouveaux biomatériaux et l'optimisation des procédés d'impression 3D. La co-création d'une œuvre écologique imprimée en biomatériaux permet de redéfinir des préconceptions liées à l'usage de RIF et repenser des constructions idéologiques véhiculées par l'écologie dans sa relation avec l'art, la science et la société. Ces œuvres sont intégrées dans un milieu naturel, en participant dans un renouvèlement de la pratique du *'land art'* utilisant des matériaux de la nature (bois, pierre, sable, rocher, etc.). Plusieurs formes artistiques complexes ont été aussi créées par l'artiste et le professeur Martin Beauregard et imprimées dans notre laboratoire par des mélanges PLA/fibres naturelles. Ces impressions ont été produites dans le but de sensibiliser le grand public aux enjeux climatiques tout en témoignant des avancées scientifiques en génie et foresteries, et ainsi d'ouvrir, sur un plan plus métaphorique, un questionnement sur la conservation et la valorisation du patrimoine naturel et culturel, en particulier en milieux périphériques, ruraux et fauniques comme le sont les paysages de la région de l'Abitibi-Témiscamingue au Québec (Figures 3.36 et 3.37).

La deuxième partie du projet de recherche-création repose sur l'intégration de l'impression 3D des biocomposites dans la fabrication des objets complexes d'usage courant et la faire sortir des entraves du prototypage rapide. Lorsqu'une pièce complexe est fabriquée de façon manuelle, sa complication augmente le coût de main-d'œuvre (Telfer et al., 2012), le cas des accessoires de vêtements fabriqués en bois de façon artisanal (papillon, broches, boutonnière, ceinture). Grâce à la facilité de la conception, la modification et la fabrication de l'impression 3D par FFF, on a pu fabriquer des impressions rapides des objets similaires malgré leurs complexités (Figures 3.38 et 3.39). Par ces avantages, le coût de la main-d'œuvre sera évidemment réduit en comparaison avec la fabrication manuelle de ce genre de pièces, tout en gardant la bonne qualité des objets. Les pièces, déjà obtenues, présentées dans les figures 3.38 et 3.39, ont aussi conservé l'effet du bois des anciens accessoires fabriqués purement en bois, mais avec une qualité de surface rugueuse suite à la fabrication couche par couche.



Figure 3.37 Photos d'accessoires imprimés en PLA chargé par des fibres de EPN



Figure 3.38 Photos d'accessoires imprimés en PLA chargés par des fibres de BC

Il convient de mentionner aussi que l'odeur typique de certaines fibres naturelles, suite à une augmentation de température, n'a pas été détectée lors du processus d'impression, ce qui fournisse de bonnes conditions de travail pour l'opérateur.

Cette démarche de fabrication par biocomposite pose une réflexion sur la gestion des matières résiduelles de l'industrie forestière, en privilégiant ces quatre actions : la réduction à la source, le réemploi, le recyclage et la valorisation. Ainsi, les objets artistiques et les accessoires produits par les biocomposites en PLA/fibres naturelles évoquent une solution pour les problématiques liées à la crise du recyclage au Québec et ailleurs dans le monde.

# 3.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de comprendre l'effet de chaque facteur sur les propriétés chimiques, thermiques, physiques et mécaniques des composites. La discussion a

permis d'identifier le facteur qui influence majoritairement la résistance des composites. Une comparaison a été fait entre les propriétés (mécaniques et physiques) des éprouvettes produits par impression 3D et injection afin d'élucider les capacités de ce nouveau procédé.

#### CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ce projet est de réussir à élaborer et développer des CBP, afin de contribuer à l'économie verte. Ces nouveaux matériaux doivent être capables d'être imprimés, tout en gardant dans le cas le plus défavorable des propriétés proches du polymère pur.

En premier lieu, pour atteindre cet objectif, on a commencé par la revue à la littérature qui a détaillé les différents constituants du composite : la matrice (PLA), les charges utilisées (CMC, BC, EPN) et l'agent de couplage (traitement avec silane), ainsi que le procédé de fabrication additive.

En second lieu, on a détaillé la méthodologie de travail ainsi que les différents matériels utilisés. Les facteurs étudiés dans ce projet sont les suivants : 1) Le type de charge (CMC, BC, EPN) ; 2) La teneur en fibres (5 %, 10 %, 15 %) ; 3) La matrice (PLA 3D450, PLA 3D850) ; 4) Le traitement des fibres (CMC, BC, EPN) par silane.

En dernier lieu, on a analysé l'effet de chaque facteur sur les propriétés chimiques (FTIR), thermiques (ATG et DSC), mécaniques (traction, flexion et impact) et physiques (absorption d'eau) des composites. Afin de situer le matériau imprimé au regard des procédés conventionnels, on a ajouté une partie comparative entre les effets de l'impression 3D par FDM et le moulage par injection sur les propriétés physiques et mécaniques des CBP. Et, on a clôturé par une étude des propriétés morphologiques à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Le protocole expérimental suivi a été clairement décrit ainsi que les principaux résultats. On a débuté par l'analyse chimique des fibres et des composites et on a constaté qu'après le traitement des fibres, des pics d'absorption dans la plage de 850

cm<sup>-1</sup> à 1150 cm<sup>-1</sup> ont été significativement amplifiés. Ce résultat a prouvé la réussite de la réaction entre la fibre et le silane.

Puis, des tests thermiques ont été appliqués sur les échantillons. À la suite des essais d'ATG, il s'est avéré que tous les biocomposites sont thermiquement stables jusqu'à 270 °C. Cette information nous a donné la possibilité d'élargir l'intervalle d'utilisation de ces matériaux dans l'impression des objets. Les résultats ont montré aussi que le BC est le plus stable thermiquement par rapport aux EPN et CMC, et il transfère cette stabilité à ses composites.

Le deuxième test thermique était l'essai de DSC. Grâce à cet essai, on a pu admettre que le durcissement des composites en PLA par des fibres naturelles est généralement accompagné d'une amélioration de la cristallinité. Le traitement des fibres a donné également un meilleur taux de cristal. Ce résultat confirme que la présence d'un renfort traité ou non traité constitue un agent de nucléation favorisant la croissance cristalline.

La caractérisation mécanique a pris le grand intérêt de notre projet. Les propriétés de flexion des biocomposites ont montré une tendance similaire à celles observées dans les propriétés de traction. Au début, une comparaison a été faite entre les deux polymères (PLA 3D450 et PLA 3D850), et a donné l'avantage en module de Young au PLA 3D450 ayant la fluidité supérieure. Avec l'ajout de 15 % de charge, on a pu maintenir le module de Young en traction du PLA pur (7GPA), alors qu'à faible teneur de BC (5 %) on a pu dépasser le module du polymère et atteindre jusqu'à 8,1GPA. La meilleure résistance maximale à la traction a été aussi de la part du composite. Le grand atout d'affaiblissement de l'hydrophilie des fibres après pyrolyse a donné une meilleure compatibilité avec la matrice.

L'étude prouve que le traitement par KH-550 a entraîné une faible amélioration des propriétés mécaniques en traction et flexion. Mais, par l'ajout de ce troisième élément, on a produit des filaments moins fragiles qui sont une propriété demandée particulièrement dans le procédé FDM.

À la suite d'une analyse comparative entre les procédés, les produits du moulage conventionnel ont présenté généralement les meilleures performances. Cependant, on a pu atteindre l'élasticité des éprouvettes injectées et la dépasser par le composite P1EPN10. En dépit des nombreux défauts de la fabrication couche par couche on a pu admettre qu'un remplissage de  $\pm 45^{\circ}$  a présenté un bon choix.

L'augmentation de la teneur en charge dans les échantillons imprimés et la fluidité de la matrice ont baissé la moyenne d'énergie d'impact des biocomposites. Alors que le traitement des fibres et également le procédé d'injection ont amélioré légèrement la résistance du matériau aux chocs tout en restant loin de la ténacité du polymère pur.

Une observation microscopique a clarifié la bonne infiltration du polymère dans les pores du biochar de façon à les boucher et former une couverture presque totale. Cette visualisation a corroboré avec l'affirmation qu'une composition riche en carbone a moins d'affinité à l'eau. Toujours en se basant sur le MEB, un nombre important de pores a été représenté par les numérisations des échantillons imprimés. Ceci a appuyé le grand écart d'absorption d'humidité entre les éprouvettes injectées et imprimées. On peut conclure que les observations microscopiques ont servi à confirmer les résultats de caractérisation mécanique et souligner la relation fibre/matrice et définir la nature de la liaison interfaciale entre ces deux.

Quant aux perspectives de poursuite de cette recherche, les composites hybrides peuvent aborder de meilleures performances. Différentes combinaisons des renforts utilisés (CMC, BC, EPN) peuvent améliorer davantage les propriétés physicomécaniques, particulièrement l'ajout d'une faible teneur de BC. On peut suivre une autre voie, dont l'utilisation d'un mélange de deux matrices (par exemple PLA/PEG). Aussi, la faible amélioration du traitement par le silane ouvre la porte pour d'autres agents de couplage, traitements des fibres ainsi que des plastifiants.

Des efforts supplémentaires peuvent être fournis pour comprendre le rôle des interfaces sur les propriétés des composites. On peut intégrer des techniques avancées, telles que la microscopie à force atomique (AFM). Ce microscope produit des visualisations de topographies de surfaces qui peuvent aider à mieux analyser les effets de l'adhérence de l'interface sur la durabilité et le comportement mécanique à long terme (fatigue, fluage, etc.).

# RÉFÉRENCES

- Abdollahi, S., Boktor, J., et Hibino, N. (2019). Bioprinting of freestanding vascular grafts and the regulatory considerations for additively manufactured vascular prostheses. *Translational Research*, *211*, 123-138.
- Abdulkhani, A., Hosseinzadeh, J., Dadashi, S., et Mousavi, M. (2015). A study of morphological, thermal, mechanical and barrier properties of PLA based biocomposites prepared with micro and nano sized cellulosic fibers. *Cellul. Chem. Technol*, 49, 597-605.
- Açık, E. (2014). Poly (lactic acid) based nanocomposites: mechanical, thermal and rheological properties and morphology. Thèse de doctorat. Middle East Technical University, Turquie, 261p.
- Afrose, M. F., Masood, S., Nikzad, M., et Iovenitti, P. (2014). Effects of build orientations on tensile properties of PLA material processed by FDM. Advanced Materials Research. Suisse, 31-34.
- Agarwala, M. K., Jamalabad, V. R., Langrana, N. A., Safari, A., Whalen, P. J., et Danforth, S. C. (1996). Structural quality of parts processed by fused deposition. *Rapid prototyping journal*, 2(4).
- Agnantopoulou, E., Tserki, V., Marras, S., Philippou, J., et Panayiotou, C. (2012). Development of biodegradable composites based on wood waste flour and thermoplastic starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(S1), E273-E281.
- Ahlgren, P. (1995). The application of microcrystalline cellulose in pharmaceutical tablet-making. *Nordic Pulp and Paper Research Journal, 10*, 12-12.

- Ahmadi, S. J., Huang, Y. D., et Li, W. (2004). Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 39(6), 1919-1925.
- Alimuzzaman, S., Gong, R., et Akonda, M. (2014). Biodegradability of nonwoven flax fiber reinforced polylactic acid biocomposites. *Polymer Composites*, 35(11), 2094-2102.
- Arkles, B., Steinmetz, J. R., Zazyczny, J., et Mehta, P. (1992). Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution. *Journal of Adhesion Science* and Technology, 6(1), 193-206.
- Arrakhiz, F. Z., El Achaby, M., Malha, M., Bensalah, M. O., Fassi-Fehri, O., Bouhfid, R., . . . Qaiss, A. (2013). Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. *Materials & Design*, 43, 200-205.
- Ashori, A., et Sheshmani, S. (2010). Hybrid composites made from recycled materials: Moisture absorption and thickness swelling behavior. *Bioresource Technology*, *101(12)*, 4717-4720.
- Assassi, F. (2010). Synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée. Mémoire de maîtrise. Université Mohammed Boudiaf-Oran, Algérie, 210p.
- Atiqah, A., Jawaid, M., Sapuan, S., et Ishak, M. (2018). Mechanical and thermal properties of sugar palm fiber reinforced thermoplastic polyurethane composites: effect of silane treatment and fiber loading. *Journal of Renewable Materials*, 6(5), 477-492.
- Auras, R., Harte, B., et Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience*, 4(9), 835-864.

- Auras, R. A., Lim, L.-T., Selke, S. E., et Tsuji, H. (2011). Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications, Wiley Series on Polymer Engineering and Technologie (Vol. 10). John Wiley & Sons. 528p.
- Avat, F. (1993). Contribution à l'étude des traitements Thermiques du bois jusqu'à 300°C: Transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieur des mines de Paris, France, 240p.
- Ayadi, R., Koubaa, A., Braghiroli, F., Migneault, S., Wang, H., et Bradai, C. (2020).
  Effect of the Pyro-Gasification Temperature of Wood on the Physical and Mechanical Properties of Biochar-Polymer Biocomposites. *Materials*, 13(6), 1327.
- Baïlon, J.-P., et Dorlot, J.-M. (2000). *Des matériaux*, Presses Internationales Polytechnique. Québec, Canada. 568p.
- Bajwa, D. S., Adhikari, S., Shojaeiarani, J., Bajwa, S. G., Pandey, P., et Shanmugam,
  S. R. (2019). Characterization of bio-carbon and ligno-cellulosic fiber reinforced bio-composites with compatibilizer. *Construction and Building* Materials, 204, 193-202.
- Benali, M. (2016). Effet du traitement thermique des fibres sur les propriétés des composites bois-polymère. Mémoire de maîtrise. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Canada, 121p.
- Bendimerad, S. (2019). Etude de la dégradation et vieillissement physico-chimie d'un composite biodégradable poly butylène succinate (PBS)/fibre cellulosique.
  Mémoire de maîtrise. Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, 66p.
- Benziman, M., Haigler, C. H., Brown, R. M., White, A. R., et Cooper, K. M. (1980). Cellulose biogenesis: polymerization and crystallization are coupled processes in Acetobacter xylinum. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 77(11), 6678-6682.
- Berthé, V. (2010). Développement de mélanges à base de polylactide à durée de vie contrôlée. Etude des relations microstructure/propriétés/mise en œuvre. Thèse de doctorat. Institut des sciences et technologies, Canada, 390p.
- Bhola, R., et Chandra, S. (1999). Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface. *Journal of Materials Science*, 34(19), 4883-4894.
- Bibo, G. A., et Hogg, P. J. (1996). The role of reinforcement architecture on impact damage mechanisms and post-impact compression behaviour. *Journal of* Materials Science, 31(5), 1115-1137.
- Biganska, O. (2002). Étude physico-chimique des solutions de cellulose dans la N-Méthylmorpholine-N-Oxyde. Thèse de doctorat. Ecole des mines de Paris, France, 134p.
- Bledzki, A., et Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in polymer science*, 24(2), 221-274.
- Bledzki, A. K., et Faruk, O. (2005). Effects of the chemical foaming agents, injection parameters, and melt-flow index on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection-molded wood-fiber/polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(3), 1090-1096.
- Blum, G., Blois, M. d., et Tadjine, N. (2017). L'impression 3D: de l'émerveillement technique aux enjeux organisationnels, économiques et sociétaux. Thèse de doctorat. Ecole de design de l'Université Laval, Québec, Canada, 86p.
- Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A., Lemaire, J., Sancelme, M., et Scott, G. (2003). Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 441-452.

- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., et Cloutier, A. (2009a). Effects of fiber characteristics on the physical and mechanical properties of wood plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(12), 1975-1981.
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., Cloutier, A., et Riedl, B. (2009b). Wood particle/high-density polyethylene composites: Thermal sensitivity and nucleating ability of wood particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(1), 593-600.
- Bouffaron, P. (2014). Impression 3D: Les prémisses d'une nouvelle révolution industrielle. Rapport technique, Washington, États-Unis, 43p.
- Boussehel, H. (2018). Etude des moyens de stabilisation des composites à base de polystyréne. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 139p.
- Braghiroli, F. L., Bouafif, H., Hamza, N., Bouslimi, B., Neculita, C. M., et Koubaa, A. (2018). The influence of pilot-scale pyro-gasification and activation conditions on porosity development in activated biochars. *Biomass and bioenergy*, 118, 105-114.
- Brewer, C. E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J. A., et Brown, R. C. (2009). Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy: An Official Publication of the American Institute of Chemical Engineers*, 28(3), 386-396.
- Caffrey, T., Wohlers, T., et Campbell, I. (2016). *Executive summary of the Wohlers Report 2016.* Rapport technique, Loughborough University, 335p.
- Campbell, T. A., et Ivanova, O. S. (2013). 3D printing of multifunctional nanocomposites. *Nano Today*, 8(2), 119-120.

- Canessa, E., Fonda, C., Zennaro, M., et Deadline, N. (2013). Low--cost 3D printing for science, education and sustainable development. *Low-Cost 3D Printing*, 11(1).
- Cataldi, A., Dorigato, A., Deflorian, F., et Pegoretti, A. (2014). Thermo-mechanical properties of innovative microcrystalline cellulose filled composites for art protection and restoration. Journal of Materials Science, 49(5), 2035-2044.
- Chacón, J., Caminero, M. A., García-Plaza, E., et Núñez, P. J. (2017). Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. *Materials & Design, 124*, 143-157.
- Cheung, H.-Y., Lau, K.-T., Pow, Y.-F., Zhao, Y.-Q., et Hui, D. (2010). Biodegradation of a silkworm silk/PLA composite. *Composites Part B: Engineering*, 41(3), 223-228.
- Chung, H.-J., Lee, E.-J., et Lim, S.-T. (2002). Comparison in glass transition and enthalpy relaxation between native and gelatinized rice starches. *Carbohydrate Polymers*, *48*(*3*), 287-298.
- Crump, S. S. (1992). *Apparatus and method for creating three-dimensional objects*. In. Washington, États-Unis: Google Patents.
- Das, O., Bhattacharyya, D., Hui, D., et Lau, K.-T. (2016a). Mechanical and flammability characterisations of biochar/polypropylene biocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 106, 120-128.
- Das, O., Bhattacharyya, D., et Sarmah, A. K. (2016b). Sustainable eco-composites obtained from waste derived biochar : a consideration in performance properties, production costs, and environmental impact. *Journal of Cleaner Production, 129*, 159-168.

- Das, O., Kim, N. K., Hedenqvist, M. S., Lin, R. J., Sarmah, A. K., et Bhattacharyya,
  D. (2018). An attempt to find a suitable biomass for biochar-based polypropylene biocomposites. *Environmental management*, 62(2), 403-413.
- Das, O., Sarmah, A. K., et Bhattacharyya, D. (2016c). Biocomposites from waste derived biochars: mechanical, thermal, chemical, and morphological properties. *Waste Management*, 49, 560-570.
- Dehkhoda, A. M. (2016). Development and characterization of activated biochar as electrode material for capacitive deionization. Thèse de doctorat. University of British Columbia, Canada, 210p.
- Dittenber, D. B., et GangaRao, H. V. (2012). Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *43*(8), 1419-1429.
- Do Thi, V. V. (2011). Matériaux composites à fibres naturelles/polymère biodégradables ou non. Thèse de doctorat. Université de Grenoble, France, 189p.
- Doh, G.-H., Lee, S.-Y., Kang, I.-A., et Kong, Y.-T. (2005). Thermal behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC). *Composite Structures*, 68(1), 103-108.
- Dong, Y., Ghataura, A., Takagi, H., Haroosh, H. J., Nakagaito, A. N., et Lau, K. T. (2014). Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres : Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 63, 76-84.
- Drzal, L. T., Mohanty, A., et Misra, M. (2001). Bio-composite materials as alternatives to petroleum-based composites for automotive applications. *Composite Materials and Structures Center*, 40(60), 1-8.

- Ek, M., Gellerstedt, G., et Henriksson, G. (2009). Wood chemistry and biotechnology,Bibliothèque nationale allemande (Vol. 1). Walter de Gruyter, Berlin,Allemagne. 308p.
- ElHassar, S. M. (2016). Contribution à l'étude du comportement mécanique des plaques composites «étude comparative entre les différentes théories d'ordre élevé». Thèse de doctorat, Universite Djillali Liabes Sidi Bel Abbes, Algérie, 173p.
- Farah, S., Anderson, D. G., et Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 367-392.
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., et Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Progress in polymer science, 37(11), 1552-1596.
- Favis, B. D. (1991). Polymer alloys and blends: Recent advances. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69(3), 619-625.
- Fontanille, M., et Gnanou, Y. (2014). *Chimie et physico-chimie des polymères*, Sciences sup. Chimie. Dunod, Malakoff, France. 576p.
- Fontanille, M., et Jean-Pierre, V. (1994). Polymérisation, Traité plastiques et composites. *Technique de l'Ingénieur A*, 3040, 1994.
- Frone, A. N., Berlioz, S., Chailan, J.-F., et Panaitescu, D. M. (2013). Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 377-384.
- Gao, S.-L., et Mäder, E. (2006). Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Composites Science and Technology*, *66*(7-8), 952-963.

- Gibson, I., Rosen, D. W., et Stucker, B. (2014). Additive manufacturing technologies, (Vol. 17). Proceedings of the IEEE. 593-612p.
- Girones, J., Méndez, J. A., Boufi, S., Vilaseca, F., et Mutjé, P. (2007). Effect of silane coupling agents on the properties of pine fibers/polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6), 3706-3717.
- Gkartzou, E., Koumoulos, E. P., et Charitidis, C. A. (2017). Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. *Manufacturing Review*, 4, 1.
- Gong, G. Y., Liang, J. C., et Yu, K. F. (2019). Study on surface modified basalt fiber reinforced unsaturated polyester resin with silica-carbon black. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 479, 012092.
- Gosselin, C., Duballet, R., Roux, P., Gaudillière, N., Dirrenberger, J., et Morel, P. (2016). Large-scale 3D printing of ultra-high performance concrete a new processing route for architects and builders. *Materials & Design*, 100, 102-109.
- Graupner, N., Herrmann, A. S., et Müssig, J. (2009). Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly (lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 40*(6-7), 810-821.
- Guo, N., et Leu, M. C. (2013). Additive manufacturing: technology, applications and research needs. *Frontiers of Mechanical Engineering*, *8*(*3*), 215-243.
- Gupta, B., Revagade, N., et Hilborn, J. (2007). Poly(lactic acid) fiber: An overview. Progress in Polymer Science, 32(4), 455-482.
- Gwon, J. G., Lee, S. Y., Chun, S. J., Doh, G. H., et Kim, J. H. (2010). Effects of chemical treatments of hybrid fillers on the physical and thermal properties of wood plastic composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1491-1497.

- Haeldermans, T., Samyn, P., Cardinaels, R., Vandamme, D., Vanreppelen, K., Cuypers, A., et Schreurs, S. (2021). Poly (lactic acid) bio-composites containing biochar particles : Effects of fillers and plasticizer on crystallization and thermal properties. *Express Polymer Letters*, 15(4).
- Harris, A. M., et Lee, E. C. (2010). Heat and humidity performance of injection molded PLA for durable applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(3), 1380-1389.
- Hasan, M., Ahmed, I., Parsons, A., Walker, G., et Scotchford, C. (2013). The influence of coupling agents on mechanical property retention and long-term cytocompatibility of phosphate glass fibre reinforced PLA composites. *Journal* of the mechanical behavior of biomedical materials, 28, 1-14.
- Hau, H. X. (2016). Development of biochar filled high density polyethylene composite.
   Thèse de doctorat. University Tunku Abdul Rahman Kampar Campus, Malaisie, 86p.
- Hearle, J. W. S., et Cross, P. M. (1970). The fractography of thermoplastic textile fibres. *Journal of Materials Science*, *5*(*6*), 507-516.
- Holbery, J., et Houston, D. (2006). Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *Jom*, *58*(*11*), 80-86.
- Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., et Misra, M. (2008). Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Composites science and technology*, 68(2), 424-432.
- Hwang, S., Reyes, E. I., Moon, K.-s., Rumpf, R. C., et Kim, N. S. (2015). Thermomechanical characterization of metal/polymer composite filaments and printing parameter study for fused deposition modeling in the 3D printing process. *Journal of Electronic Materials*, 44(3), 771-777.

- Ikram, S., Das, O., et Bhattacharyya, D. (2016). A parametric study of mechanical and flammability properties of biochar reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 177-188.
- Islam, M. S., Pickering, K. L., et Foreman, N. J. (2010). Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly (lactic acid) (PLA) composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(1), 59-65.
- Ivanova, O., Williams, C., et Campbell, T. (2013). Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges. *Rapid Prototyping Journal*, 733-749.
- Jin, K., Tang, Y., Zhu, X., et Zhou, Y. (2020). Polylactic acid based biocomposite films reinforced with silanized nanocrystalline cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 1109-1117.
- John, M. J., et Anandjiwala, R. D. (2008a). Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 29(2), 187-207.
- John, M. J., et Thomas, S. (2008b). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71(3), 343-364.
- Jonsson, L. (2019). *PLA compounds for manufacturing of fossil-free filaments for 3D printing*. Thèse de doctorat. Chalmer University of Technology, Suède, 42p.
- Kalsoom, U., Nesterenko, P. N., et Paull, B. (2016). Recent developments in 3D printable composite materials. *RSC advances*, *6*(65), 60355-60371.
- Kathi, J., Rhee, K.-Y., et Lee, J. H. (2009). Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on

mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7), 800-809.

- Khan, M. A., Haque, N., Al-Kafi, A., Alam, M., et Abedin, M. (2006). Jute reinforced polymer composite by gamma radiation: effect of surface treatment with UV radiation. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(5), 607-613.
- Khayat, O. M. (2018). Processing of Bio-polymer Based Nanocomposite for Fused Filament Fabrication. Thèse de doctorat. Lehigh University, Michigan, 70p.
- Klein, J., Stern, M., Franchin, G., Kayser, M., Inamura, C., Dave, S., . . . Yang, M. (2015). Additive manufacturing of optically transparent glass. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2(3), 92-105.
- Koffi, A. (2021). Étude des paramètres d'injection des composites de fibres naturelles et de l'amélioration des performances mécaniques du matériau pour l'impression 3D. Thèse de doctorat. Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 59p.
- Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoop, N., et Trada, M. (2011). A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 42(4), 856-873.
- Lafaye, S. (2002). Propriétés mécaniques de friction et de déformation des surfaces de polymères. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur-Strasbourg, France, 168p.
- Lanzotti, A., Grasso, M., Staiano, G., et Martorelli, M. (2015). The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an opensource 3-D *printer*. *Rapid Prototyping Journal*, 21(5), 1-13.
- Lay, M., Thajudin, N. L. N., Hamid, Z. A. A., Rusli, A., Abdullah, M. K., et Shuib, R.K. (2019). Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and

nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding. Composites Part B: Engineering, 176, 107341.

- Le Duigou, A., Castro, M., Bevan, R., et Martin, N. (2016). 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality. *Materials & Design*, *96*, 106-114.
- Lee, S.-Y., Kang, I.-A., Doh, G.-H., Yoon, H.-G., Park, B.-D., et Wu, Q. (2008). Thermal and Mechanical Properties of Wood Flour/Talc-filled Polylactic Acid Composites: Effect of Filler Content and Coupling Treatment. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 21(3), 209-223.
- Leite, M., Fernandes, J., Deus, A. M., Reis, L., et Vaz, M. F. (2018). *Study of the influence of 3D printing parameters on the mechanical properties of PLA*. 3rd international conference on progress in additive manufacturing. 547-552.
- Leon, A. C., Chen, Q., Palaganas, N. B., Palaganas, J. O., Manapat, J., et Advincula,
   R. C. (2016). High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing applications. *Reactive and Functional Polymers*, 103, 141-155.
- Li, G.-y., Huang, A.-m., Qin, T.-f., et Huang, L.-h. (2010). FTIR studies of masson pine wood decayed by brown-rot fungi. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, *30(8)*, 2133-2136.
- Li Loong, M. A. (2015). Development and characterization of chemically treated unidirectional flax fibre composites. Thèse de doctorat. Queen's University, Canada, 105p.
- Li, S., Wang, H., Chen, C., Li, X., Deng, Q., et Li, D. (2018). Mechanical, electrical, and thermal properties of highly filled bamboo charcoal/ultra-high molecular weight polyethylene composites. *Polymer Composites*, 39(S3), E1858-E1866.

- Lindemann, C., Reiher, T., Jahnke, U., et Koch, R. (2015). Towards a sustainable and economic selection of part candidates for additive manufacturing. *Rapid Prototyping Journal*, 21(2), 935-950.
- Liu, H., et Webster, T. J. (2011). Enhanced biological and mechanical properties of well-dispersed nanophase ceramics in polymer composites: from 2D to 3D printed structures. *Materials Science and Engineering: C*, 31(2), 77-89.
- Liu, S.-Q., Yu, J.-J., Wu, G.-H., Wang, P., Liu, M.-F., Zhang, Y., . . . Zhang, M. (2019b). Effect of silane KH550 on interface of basalt fibers (BFs)/poly (lactic acid)(PLA) composites. *Ind. Textila*, 70, 408-412.
- Long, H., Wu, Z., Dong, Q., Shen, Y., Zhou, W., Luo, Y., . . . Dong, X. (2019). Mechanical and thermal properties of bamboo fiber reinforced polypropylene/polylactic acid composites for 3D printing. *Polymer Engineering & Science, 59(s2)*, E247-E260.
- Lu, J. Z., Wu, Q., et McNabb Jr, H. S. (2000). Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science*, 32(1), 88-104.
- Mark, J. E. (2007). *Physical properties of polymers handbook, Polymer Research Center and Department of Chemistry.* Springer, Cincinnati, Ohio. 1073p.
- Mathew, A. P., Oksman, K., et Sain, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5), 2014-2025.
- McCormick, K., et Kautto, N. (2013). The bioeconomy in Europe: An overview. *Sustainability*, 5(6), 2589-2608.

- Melo, L. C., Coscione, A. R., Abreu, C. A., Puga, A. P., et Camargo, O. A. (2013). Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw-derived biochar. *BioResources*, 8(4), 4992-5004.
- Michaud, F. (2003). Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique: aptitude au postformage. Thèse de doctorat. Université Laval, Canada, 236p.
- Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K., Krause, C., et Wolcott, M. (2008). Effect of fiber length on processing and properties of extruded wood-fiber/HDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *110*(2), 1085-1092.
- Mofokeng, J. P., Luyt, A., Tábi, T., et Kovács, J. (2012). Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25(8), 927-948.
- Mohamed, O. A., Masood, S. H., et Bhowmik, J. L. (2015). Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Advances in Manufacturing*, *3*(*1*), 42-53.
- Mohan, D., Pittman Jr, C. U., et Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3), 848-889.
- Mohanty, A. K., Misra, M., et Drzal, L. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2), 19-26.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., et Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994.

- Ning, F., Cong, W., Qiu, J., Wei, J., et Wang, S. (2015). Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. *Composites Part B: Engineering*, 80, 369-378.
- Nourbakhsh, A., Karegarfard, A., Ashori, A., et Nourbakhsh, A. (2010). Effects of particle size and coupling agent concentration on mechanical properties of particulate-filled polymer composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23(2), 169-174.
- Orue, A., Jauregi, A., Unsuain, U., Labidi, J., Eceiza, A., et Arbelaiz, A. (2016). The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(lactic acid)/sisal fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84, 186-195.
- Oza, S. (2013). A study of surface modification effect of hemp fibers on the bulk properties of hemp-poly(lactic acid) composites: Thermal stability, mechanical, thermo-mechanical and biodegradability. Thèse de doctorat. Université de Caroline du Nord à Charlotte, États-Unis, 172p.
- Pagga, U., Beimborn, D. B., et Yamamoto, M. (1996). Biodegradability and compostability of polymers—test methods and criteria for evaluation. *Journal* of environmental polymer degradation, 4(3), 173-178.
- Pandey, K. (1999). A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(12), 1969-1975.
- Patterson, A. E., Pereira, T. R., Allison, J. T., et Messimer, S. L. (2021). IZOD impact properties of full-density fused deposition modeling polymer materials with respect to raster angle and print orientation. *Journal of Mechanical Engineering Science : Part C*, 235(10), 1891-1908.

- Pei, E., Lanzotti, A., Grasso, M., Staiano, G., et Martorelli, M. (2015). The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer. *Rapid Prototyping Journal*, 21, 1-13.
- Peltzer, M., et Ruseckaite, R. (2016). Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications. The Royal Society of Chemistry, Londres, Royaume-Uni. 354p.
- Petchwattana, N., Channuan, W., Naknaen, P., et Narupai, B. (2019). 3D printing filaments prepared from modified poly (lactic acid)/teak wood flour composites: An investigation on the particle size effects and silane coupling agent compatibilisation. *Journal of Physical Science*, *30*(2), 169-188.
- Pickering, K. L., et Aruan Efendy, M. G. (2016). Preparation and mechanical properties of novel bio-composite made of dynamically sheet formed discontinuous harakeke and hemp fibre mat reinforced PLA composites for structural applications. *Industrial Crops and Products*, 84, 139-150.
- Poletto, M., Zattera, A. J., Forte, M. M. C., et Santana, R. M. C. (2012). Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, 109, 148-153.
- Pongtanayut, K., Thongpin, C., et Santawitee, O. (2013). The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical Properties of PLA/NR and PLA/ENR Blends. *Energy Procedia*, 34, 888-897.
- Pušnik Črešnar, K., Fras Zemljič, L., Slemenik Perše, L., et Bek, M. (2020). Effect of wood fiber loading on the chemical and thermo-rheological properties of unrecycled and recycled wood-polymer *composites*. *Applied Sciences*, 10(24), 8863.
- Qattawi, A., & Ablat, M. A. (2017). Design consideration for additive manufacturing: fused deposition modelling. *Open Journal of Applied Sciences*, 7(6), 291-318.

- Qian, S., Mao, H., Zarei, E., et Sheng, K. (2015). Preparation and Characterization of Maleic Anhydride compatibilized Poly(lactic acid)/Bamboo Particles Biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 23(3), 341-347.
- Qian, S., Sheng, K., Yu, K., Xu, L., et Fontanillo Lopez, C. A. (2018). Improved properties of PLA biocomposites toughened with bamboo cellulose nanowhiskers through silane modification. *Journal of Materials Science*, 53(15), 10920-10932.
- Qiu, W., Endo, T., et Hirotsu, T. (2006). Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: Effects of polypropylene molecular weight. *European Polymer Journal*, 42(5), 1059-1068.
- Rahim, T. N. A. T., Abdullah, A. M., Akil, H. M., et Mohamad, D. (2016). Comparison of mechanical properties for polyamide 12 composite-based biomaterials fabricated by fused filament fabrication and injection molding. AIP Conference Proceedings. 20007.
- Rayegani, F., et Onwubolu, G. C. (2014). Fused deposition modelling (FDM) process parameter prediction and optimization using group method for data handling (GMDH) and differential evolution (DE). *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 73(1-4), 509-519.
- Rozman, H. D., Lai, C. Y., Ismail, H., et Ishak, Z. A. M. (2000). The effect of coupling agents on the mechanical and physical properties of oil palm empty fruit bunch– polypropylene composites. *Polymer International*, 49(11), 1273-1278.
- Saeidlou, S., Huneault, M. A., Li, H., et Park, C. B. (2012). Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*, *37*(*12*), 1657-1677.
- Saheb, D. N., et Jog, J. P. (1999). Natural fiber polymer composites: a review. Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute, 18(4), 351-363.

- Salon, M. C. B., Gerbaud, G., Abdelmouleh, M., Bruzzese, C., Boufi, S., et Belgacem, M. N. (2007). Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 45(6), 473-483.
- Sanderson, R. (1975). Interrelation of bond dissociation energies and contributing bond energies. *Journal of the American Chemical Society*, *97*(6), 1367-1372.
- Sarabi, M. T., Behravesh, A. H., Shahi, P., et Daryabari, Y. (2012). Effect of polymeric matrix melt flow index in reprocessing extruded wood–plastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(7), 881-894.
- Sauriol, J.-F. (1993). Impact de l'imprégnation de copeaux de bois lors de la mise en pâte à haut rendement. Mémoire de maîtrise. Université du Québec à Trois-Rivières, Canada, 207p.
- Schneider, J., Myers, G., Clemons, C., et English, B. (1995). Biofibers as reinforcing fillers in thermoplastic composites. Journal of Vinyl and Additive Technology, 1(2), 103-108.
- Schöppner, V., et KTP, K. P. (2011). Mechanical properties of fused deposition modeling parts manufactured with Ultem. Proceedings of 69th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC'11). Connecticut, United States, 1294-1298.
- Schroeder, H. A. (1972). Shrinking and swelling differences between hardwoods and softwoods. *Wood and Fiber Science*, *4*(1), 20-25.
- Sheng, K., Zhang, S., Qian, S., et Fontanillo Lopez, C. A. (2019). High-toughness PLA/Bamboo cellulose nanowhiskers bionanocomposite strengthened with silylated ultrafine bamboo-char. *Composites Part B: Engineering*, 165, 174-182.

- Shenoy, A. (1996). *Thermoplastic melt rheology and processing*. CRC Press, Boca Raton, Floride. 480p.
- Shibata, M., Ozawa, K., Teramoto, N., Yosomiya, R., et Takeishi, H. (2003). Biocomposites made from short abaca fiber and biodegradable polyesters. *Macromolecular materials and engineering*, 288(1), 35-43.
- Shimpi, N. G. (2017). Biodegradable and biocompatible polymer composites: Processing, properties and applications. Woodhead Publishing, Sawston, Royaume-Uni. 438p.
- Sjostrom, E. (1993). *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Academic Press, Massachusetts, États-Unis. 433p.
- Slapnik, J., Bobovnik, R., Mešl, M., et Bolka, S. (2016). Modified polylactide filaments for 3D printing with improved mechanical properties. *Contemporary Materials*, 2(7), 142-150.
- Song, Y., Li, Y., Song, W., Yee, K., Lee, K.-Y., et Tagarielli, V. L. (2017). Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA. *Materials & Design*, 123, 154-164.
- Souza Lima, M. M., et Borsali, R. (2004). Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular rapid communications*, 25(7), 771-787.
- Spoljaric, S., Genovese, A., et Shanks, R. A. (2009). Polypropylene-microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6), 791-799.
- Stevanovic, T., et Perrin, D. (2009). *Chimie du bois*. Presses polytechniques et universitaire romandes. CH-1015, Lausanne, 198-201.

- Stokke, D. D., et Gardner, D. J. (2003). Fundamental aspects of wood as a component of thermoplastic composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9(2), 96-104.
- Tao, Y., Wang, H., Li, Z., Li, P., et Shi, S. Q. (2017). Development and application of wood flour-filled polylactic acid composite filament for 3D printing. *Materials*, 10(4), 339.
- Taşdemır, M., Biltekin, H., et Caneba, G. T. (2009). Preparation and characterization of LDPE and PP-wood fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *112*(5), 3095-3102.
- Tawakkal, I. S. M. A., Cran, M. J., et Bigger, S. W. (2014). Effect of kenaf fibre loading and thymol concentration on the mechanical and thermal properties of PLA/kenaf/thymol composites. *Industrial Crops and Products*, 61, 74-83.
- Telfer, S., Pallari, J., Munguia, J., Dalgarno, K., McGeough, M., et Woodburn, J. (2012). Embracing additive manufacture: implications for foot and ankle orthosis design. *BMC Musculoskeletal Disorders*, 13(1), 84.
- Tomé, L. C., Pinto, R. J. B., Trovatti, E., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., et Gandini, A. (2011). Transparent bionanocomposites with improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly(lactic acid) through a simple approach. *Green Chemistry*, 13(2), 419-427.
- Torrado, A. R., Shemelya, C. M., English, J. D., Lin, Y., Wicker, R. B., et Roberson, D. A. (2015). Characterizing the effect of additives to ABS on the mechanical property anisotropy of specimens fabricated by material extrusion 3D printing. *Additive Manufacturing*, 6, 16-29.
- Torres, J., Cole, M., Owji, A., DeMastry, Z., et Gordon, A. P. (2016). An approach for mechanical property optimization of fused deposition modeling with polylactic acid via design of experiments. *Rapid Prototyping Journal*, 22(2), 1-18.

- Tymrak, B., Kreiger, M., et Pearce, J. M. (2014). Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions. *Materials & Design*, 58, 242-246.
- Varsavaş, S. D. (2017). Effects of glass fiber content, 3D-printing and weathering on the performance of polylactide. Thèse de doctorat. Middle East technical University, Turquie, 116p.
- Vega, M. D. J., Mead, J., et Barry, C. (2016). Injection molding microstructured substrates from rubber-containing polymers. AIP Publishing LLC, États-Unis, 020012.
- Wang, L., Gramlich, W. M., et Gardner, D. J. (2017). Improving the impact strength of Poly (lactic acid) (PLA) in fused layer modeling (FLM). *Polymer*, 114, 242-248.
- Wang, L., Palmer, J., Tajvidi, M., Gardner, D. J., et Han, Y. (2019). Thermal properties of spray-dried cellulose nanofibril-reinforced polypropylene composites from extrusion-based additive manufacturing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136(3), 1069-1077.
- Wang, Q., Ji, C., Sun, L., Sun, J., et Liu, J. (2020). Cellulose nanofibrils filled poly (lactic acid) biocomposite filament for FDM 3D printing. *Molecules*, 25(10), 2319.
- Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J., et Hui, D. (2017). 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, 110, 442-458.
- Wang, Y., Qi, R., Xiong, C., et Huang, M. (2011). Effects of coupling agent and interfacial modifiers on mechanical properties of poly (lactic acid) and wood flour biocomposites. *Iranian Polymer Journal*, 20(4), 281-294.

- Wang, Z., Xu, J., Lu, Y., Hu, L., Fan, Y., Ma, J., et Zhou, X. (2017). Preparation of 3D printable micro/nanocellulose-polylactic acid (MNC/PLA) composite wire rods with high MNC constitution. *Industrial Crops and Products*, 109, 889-896.
- Wendel, B., Rietzel, D., Kühnlein, F., Feulner, R., Hülder, G., et Schmachtenberg, E. (2008). Additive processing of polymers. *Macromolecular materials and engineering*, 293(10), 799-809.
- Wohlers, T., et Caffrey, T. (2015). Wohlers report 2015: 3D printing and additive manufacturing state of the industry annual worldwide progress report. Rapport technique, Wohlers Associates, États-Unis, 335p.
- Wu, C. S. (2012). Preparation, characterization, and biodegradability of renewable resource-based composites from recycled polylactide bioplastic and sisal fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(1), 347-355.
- Xie, T., Reddy, K. R., Wang, C., Yargicoglu, E., et Spokas, K. (2015). Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(9), 939-969.
- Xie, Y., Hill, C. A. S., Xiao, Z., Militz, H., et Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806-819.
- Yatigala, N. S. (2017). Thermal, Physico-Mechanical and Degradation Characteristics of Compatibilized Biodegradable Biopolymers and Composites. Mémoire de maîtrise. North Dakota State University, États-Unis, 147p.
- Zeitoun, R. (2011). Procédés de fractionnement de la matière végétale: application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, France, 288p.

- Zhang, Q., Cai, H., Yang, K., et Yi, W. (2017). Effect of biochar on mechanical and flame retardant properties of wood-Plastic composites. *Results in Physics*, 7, 2391-2395.
- Zhang, Q., Cai, H., Yi, W., Lei, H., Liu, H., Wang, W., et Ruan, R. (2020a). Biocomposites from Organic Solid Wastes Derived Biochars: A Review. *Materials*, 13(18), 3923.
- Zhang, Q., Lei, H., Cai, H., Han, X., Lin, X., Qian, M., . . . Mateo, W. (2020b). Improvement on the properties of microcrystalline cellulose/polylactic acid composites by using activated biochar. *Journal of Cleaner Production*, 252, 119898.
- Zhang, Q., Yi, W., Li, Z., Wang, L., et Cai, H. (2018). Mechanical properties of rice husk biochar reinforced high density Polyethylene composites. *Polymers*, 10(3), 286.
- Zhu, P. (2018). *Polymer Materials Via Melt Based 3D Printing: Fabrication and Characterization*. Thèse de doctorat Clemson University, États-Unis, 221p.

## ANNEXE

Formulations	$T_{Ddég}$ (°C)	$T_{Fdég}$ (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Résidu (%)
P1	347,29	380,73	370,43	10,28
P2	348,4	385,35	373,58	1,187
CMC	322,09	356,19	342,37	5,418
BC	327,5	382,53	363,2	24,74
EPN	310,22	386,93	368,07	16,45
CMC-S	331,44	362,54	350,21	6,344
BC-S	331,89	378,13	360,81	23,37
EPN-S	331,96	383,02	367,42	17,37

Tableau A1. Températures de dégradation ( $T_{Ddég}$ ,  $T_{Fdég}$ ,  $T_{max}$ ) et pourcentages de résidus tirés à partir des résultats de l'ATG des polymères et fibres utilisés.

Formulations	T <sub>Ddég</sub> (°C)	$T_{Fdég}$ (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Résidu (%)
P1CMC5	339,46	377,68	361,94	10,75
P1CMC10	340,1	379,75	361,67	10,94
P1CMC15	336,88	375,4	356,69	10,92
P2CMC10	343,21	381,11	365,18	1,84
P1CMCS10	340,12	377,97	360,56	10,53
P1BC5	341,01	377,62	366,31	11,84
P1BC10	335,97	372,84	360,76	13,06
P1BC15	332,64	367,91	355,2	14,76
P2BC10	340,83	377,16	363,61	3,55
P1BCS10	340,72	378,33	366,29	13,22
P1EPN5	342,69	379,16	366,57	10,66
P1EPN10	338,81	378,32	364,04	11,84
P1EPN15	335,73	374,39	361,26	12,51
P2EPN10	341,29	380,3	356,96	2,82
P1EPNS10	340,25	378,94	366,1	12,29

Tableau A2Températures de dégradation (T<sub>Ddég</sub>, T<sub>Fdég</sub>, T<sub>max</sub>) et pourcentage derésidus tirés à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique des composites

Tableau A3 Températures ( $T_g$  (°C),  $T_f$  (°C) et  $T_c$  (°C)), enthalpies ( $\Delta H_f$  (J/g) et  $\Delta H_f$  (J/g)) et degré de cristallinité (X<sub>c</sub>) tirés à partir des résultats de l'analyse (DSC) des échantillons de PLA et des composites renforcés par différentes teneurs de fibres de (CMC, BC et EPN)

Formulations	$T_g$ (°C)	$T_{\rm f}$ (°C)	$\Delta H_{\rm f} \left( J/g \right)$	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c (J/g)$	$X_{c}(\%)$
P1	58,68	176,01	25,1	100,94	18,11	26,82
P2	62,85	169,55	35,41	94,27	24,4	37,83
P1CMC5	59,06	176,51	24,04	101,05	17,02	27,04
P1CMC10	58,97	177,36	22,78	101,11	15,37	27,04
P1CMC15	58,41	176,08	22	101,79	15,68	27,65
P2CMC10	58,45	176,08	21,95	101,79	15,37	27,59
P1CMCS10	62,2	176,91	44,44	97,34	9,865	52,75
P1BC5	58,88	176,92	23,19	101,32	16,45	27,53
P1BC10	58,42	175,82	24,5	101,08	17,12	27,55
P1BC15	58,56	176,65	22,04	101,77	15,98	26,16
P2BC10	58,35	176,44	20,76	101,15	15,34	26,09
P1BCS10	61,78	176,81	26,40	98,34	15,32	31,34
P1EPN5	58,82	176,74	22,62	100,62	15,76	26,85
P1EPN10	58,15	175,91	24,61	101,02	17,22	27,68
P1EPN15	58,08	176,09	23,11	101,12	15,91	27,43
P2EPN10	58,06	175,91	21,64	101,08	15,83	27,20
P1EPNS10	62,58	178,08	34,32	103,97	30,2	40,74

## NOMENCLATURE

La nomenclature des composites se fait comme suit pour chaque formulation : l'appellation commence par le type de PLA : P1 et P2, respectivement pour le PLA 3D450 et PLA 3D850, puis la désignation du renfort (CMC, BC, EPN) si les fibres ne sont pas traitées et (CMC-S, BC-S, EPN-S) s'ils ont été traités par le silane, suivie finalement par sa teneur. Par exemple, la désignation d'un composite imprimé en PLA 3D850 contenant 15 % de fibres de BC traitées est "P2BCS15". Si c'est le cas des éprouvettes injectées, la désignation du composite suit les mêmes règles de celles imprimées, mais on ajoute vers la fin (INJ) comme l'exemple de "P1CMC10INJ" qui représente un composite injecté contenant 90 % de PLA3D450 et 10 % de fibres de CMC non traitées.