BIBLIOTHÈQUE
CÉGEP DE L'ABITIBI-TÉMISCAMINGUE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

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 Depositum, 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 Depositum, which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

OPTIMISATION DES PARAMÈTRES D'IMPRESSION 3D PAR EXTRUSION DE MATIÈRE DES BIOCOMPOSITES À BASE DES RÉSIDUS INDUSTRIELS FORESTIERS

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN INGÉNIERIE

PAR
OUSSAMA BEN NASR

MARS 2022

AVANT-PROPOS

Ce travail de recherche a été réalisé 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 tiens tout d'abord à remercier dans cette occasion la Chaire de Recherche du Canada sur la valorisation, la caractérisation et la transformation du bois, l'organisme Mitacs, le conseil de recherches en sciences humaines du Canada, le Fonds de recherche québécois de société et de culture, le laboratoire intersectoriel d'impression 3D – Arts, sciences naturelles et génie de l'UQAT, M. Ahmed Koubaa professeur et directeur de recherche du mémoire, M. Martin Beauregard, codirecteur du mémoire, M. Hedi Nouri, codirecteur du mémoire et l'Institut de Recherche sur les Forêts (IRF) pour leurs encadrements ainsi que leur contribution financière dans la réalisation de ce projet.

Ce mémoire se présente en 5 parties:

1. Introduction présente le contexte du projet ainsi que les objectifs à atteindre et les hypothèses à considérer.

2. Le premier chapitre est une étude de la littérature basée sur les sujets suivants ; tout d'abord une présentation générale sur le bois et sa composition, les composites bois polymère, les procédés de mise en forme existants ainsi que l'impression 3D. Ensuite, une description détaillée sur le procédé extrusion des matériaux 'EM' est introduite. Ainsi, une présentation sur les différents matériaux utilisés par la fabrication additive. Enfin, une revue de littérature des travaux antérieurs, une discussion sur la caractérisation et l'optimisation de paramètres d'impression du procédé EM et leur

influence sur les caractéristiques mécaniques, physiques, morphologiques et chimiques des matériaux ont été réalisées.

3. Le deuxième chapitre a été consacré à la méthodologie de recherche adoptée au cours de cette étude en présentant le matériel utilisé ainsi que les différents essais de caractérisations effectués.

4. Le troisième chapitre se focalise sur les résultats obtenus à la suite de tous les essais de caractérisations ainsi qu'une explication des effets de chaque paramètre sur les propriétés mécaniques, thermiques, physiques, morphologiques et chimiques du matériau est donnée.

5. Finalement et après l'optimisation des paramètres d'impression, une conclusion finalisera ce travail pour évaluer nos résultats, et ce, en comparant aux objectifs fixés auparavant. Des perspectives seront aussi citées afin d'assurer la continuation de la recherche et de la valorisation dans ce domaine.

DÉDICACE

Je dédie ce travail

À mon cher père et ma chère mère

Ils n'ont jamais cessé de prier pour moi et de m'encourager

À atteindre mes objectifs et à réaliser mes rêves

À mes frères

Pour leurs encouragements et leurs soutiens continus

qui m'ont poussé toujours vers l'avant et m'ont aidé à affronter toutes les difficultés

À ma deuxième famille à Rouyn-Noranda

Je ne pourrais jamais exprimer ma gratitude et l'amour que je porte envers vous.

Oussama Ben Nasr

REMERCIEMENTS

J’aimerai profiter de cette occasion pour remercier mon directeur de recherche Ahmed Koubaa qui m’a donné l’opportunité de travailler sur ce sujet au sein du laboratoire de biomatériaux et qui m’a aidé tout au long de cette période par son encadrement et ses conseils.

J’en profite aussi pour remercier mes codirecteurs Martin Beauregard, professeur en création et nouveau média à l’UQAT et Hedi Nouri, professeur à l’ISAMS, pour leurs soutiens et pour leurs grandes contributions dans la réussite de ce projet.

Je tiens finalement à remercier tous mes collègues ayant contribués ou aidés de près ou de loin dans ce projet de maîtrise ainsi que ma famille, mes colloques et mes amis pour leur support moral, qui m’a donné une grande confiance pour avancer et atteindre mes objectifs.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS ii

DÉDICACE iv

REMERCIEMENTS v

TABLE DES MATIÈRES vi

LISTE DES FIGURES x

LISTE DES TABLEAUX xv

LISTE DES ACRONYMES xvii

RÉSUMÉ xix

ABSTRACT xxi

INTRODUCTION 1

Chapitre I - REVUE DE LITTÉRATURE 4

1.1. Introduction 4

1.2. Le bois: un matériau polyvalent 4

1.3. La lignine: une macromolécule d'intérêt 6

1.4. Les composites bois-polymère 9

1.4.1 Les matrices 9

1.4.2 Les renforts: fibres naturelles 10

1.5. Procédés de fabrication des composites bois-polymère 11

1.5.1. L'extrusion 11

1.5.2. L'injection 12
1.6. L'impression 3D: un procédé révolutionnaire 12
1.6.1. Domaines d'applications 13
1.6.2. Différents procédés d'impression 3D 14
1.7. Procédé d'extrusion de matière (EM) 18
1.7.1. Facteurs de succès 23
1.7.2. Problèmes d'impression 3D 24
1.7.3. Matériaux d'impression 3D 26
1.8. Comparaison du procédé EM avec autres méthodes de fabrication 28
1.9. Optimisation de paramètres du procédé EM 30
1.9.1 Revue des travaux de recherches sur l'optimisation des paramètres du procédé EM 30
1.9.2 Effet de la température d'impression 30
1.9.3 Effet de l'épaisseur de la couche 32
1.9.4 Effet de la direction de fabrication et de l'orientation de remplissage 33
1.9.5 Effet de l'humidité 34
1.10. Propriétés des composites renforcés de lignine: effet de la teneur des fibres 35
1.11. Conclusion 35
Chapitre II - MATÉRIELS ET MÉTHODES 36
2.1 Introduction 36
2.2 Approches expérimentales 36
2.2.1 Matières premières 37

2.2.2 Préparation des granules 37
2.2.3 Préparation des filaments 38
2.2.4 Mise en forme des composites par impression 3D 39
2.2.5 Paramètres d'impression 3D 41
2.2.6 Mise en forme des composites par injection 43
2.2.7 Caractérisations des fibres, polymères et composites 44
2.3 Analyse statistique 51
2.4 Conclusion 52
Chapitre III - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS 53
3.1 Introduction 53
3.2 Chimie de surface 53
3.3 Propriétés thermiques 56
3.3.1 Analyse thermogravimétrique TGA 56
3.3.2 Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 60
3.4 Propriétés mécaniques 63
3.4.1 L'effet de la teneur de fibres sur les propriétés mécaniques 66
3.4.2 L'effet de la température d'impression sur les propriétés mécaniques. 70
3.4.3 L'effet de l'angle de remplissage sur les propriétés mécaniques 74
3.4.4 Comparaison entre l'injection et l'impression 3D par extrusion de matière en termes des propriétés mécaniques 77
3.5 Propriétés physiques 81
3.5.1 L'effet du pourcentage de charges 82
3.5.2 L'effet de la température d'impression 84

3.5.3 L'effet de la méthode de fabrication 86
3.6 Morphologie et microstructure des biocomposites imprimés 87
3.7 Implications pratiques 91
3.8 Conclusion 93
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 94
LISTE DE RÉFÉRENCES 97

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Composition du bois 5

Figure 1.2 Les monomères de la lignine : l'alcool conifférylique (I), l'alcool sinapylique (II) et l'alcool coumarylique (III) 7

Figure 1.3 Composition de la fibre du bois a) une fibre; b) une fibrille 10

Figure 1.4 Comparaison entre les deux méthodes de fabrication : (A) l'usinage (B) la fabrication additive..... 13

Figure 1.5 Secteur d'applications de l'impression 3D 14

Figure 1.6 Procédé de stéréolithographie 16

Figure 1.7 Principe du procédé de projection de liant..... 16

Figure 1.8 Principe du procédé dépôt de matière sous énergie concentrée..... 17

Figure 1.9 Procédé de stratification en couches 17

Figure 1.10 Procédé de projection de matière..... 18

Figure 1.11 Procédé de fusion sur lit de poudre..... 18

Figure 1.12 Principe de fonctionnement du procédé EM..... 19

Figure 1.13 Les étapes principales du processus de fabrication par EM 20

Figure 1.14 Espacement entre les lignes adjacentes (Vide) : (a) positif (b) nul (c) négatif.....22

Figure 1.15 A-Paramètres du procédé EM, B-Épaisseur de couche, C- Motif de remplissage, D-Direction de construction.....22

Figure 1.16 Représentation d'étalement de trame.....23

Figure 1.17 Défaut de gauchissement.....25

Figure 1.18 a) Sous-extrusion b) Sur-extrusion.....26

Figure 1.19 La composition chimique du PLA.....27

Figure 1.20 Courbe contrainte-déformation.....29

Figure 2.1 Méthodologie.....36

Figure 2.2 Extrudeuse bi-vis/co-rotative (Thermo-Scientific).....37

Figure 2.3 a) Broyeur SHR3D IT b) Séchoir à air AIRID.....38

Figure 2.4 a) Processus d'extrusion b) extrudeuse 3Devo (Filament Maker).....39

Figure 2.5 Processus d'impression 3D du procédé EM.....41

Figure 2.6 Imprimante 3D CreatBot.....41

Figure 2.7 Analyseur thermogravimétrique de type Q50.....46

Figure 2.8 Calorimètre à balayage différentiel de type Q20.....46

Figure 2.9 Dispositifs de traction (Zwick Rowell RN20).....48

Figure 2.10 Dispositifs de flexion en 3 points (Zwick Rowell RN20).....49

Figure 2.11 Dispositifs d'essai d'impact (Zwick / Roell Model HIT) 49

Figure 3.1 Spectres d'absorption infrarouges de la lignine, du PLA et des composites renforcés à différents pourcentages de lignine..... 53

Figure 3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) et de la dérivée thermogravimétrique (DTG) de PLA et des fibres de lignine 57

Figure 3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) et de la dérivée thermogravimétrique (DTG) des composites à base de lignine imprimés à 220 °C..... 58

Figure 3.4 Courbe DSC du PLA pur et des composites à différents pourcentages de lignine..... 61

Figure 3.5 Effet de la teneur en fibres sur le module d'élasticité en traction des composites à base de lignine imprimés à 220 °C avec un angle de remplissage de ± 45 degrés 66

Figure 3.6 Effet de la teneur en fibres sur a) la contrainte maximale et b) la déformation à la rupture en traction des composites à base de lignine imprimés à 220 °C avec un angle de remplissage de ± 45 degrés..... 68

Figure 3.7 Effet de la teneur en fibres sur a) le module d'élasticité, b) la contrainte maximale et c) la déformation à la rupture en flexion des composites à base de lignine imprimés à 220 °C avec un angle de remplissage de ± 45 degrés 69

Figure 3.8 Effet du pourcentage de fibres sur l'énergie d'impact des composites à base de lignine imprimés à 220 °C avec un angle de remplissage de ± 45 degrés 70

Figure 3.9 Effet de la température d'impression sur : le module d'élasticité (a), la contrainte maximale (b) et la déformation à la rupture (c) en traction des composites renforcés par 20% de lignine avec un angle de remplissage de ± 45 degrés 72

Figure 3.10 Effet de la température d'impression sur le module d'élasticité, la contrainte maximale et la déformation à la rupture en flexion des composites renforcés par 20% de lignine avec un angle de remplissage de ± 45 degrés 73

Figure 3.11 Effet de la température d'impression sur l'énergie d'impact des composites renforcés par 20% de lignine avec un angle de remplissage de ± 45 degrés 74

Figure 3.12 Effet de l'angle de remplissage sur le module d'élasticité, la déformation à la rupture et la contrainte maximale en traction des composites renforcés par 15% de lignine imprimés à 220 °C 75

Figure 3.13 Effet de l'angle de remplissage sur a) le module d'élasticité, b) la contrainte maximale et c) la déformation à la rupture en flexion des composites renforcés par 15% de lignine imprimés à 220 °C..... 76

Figure 3.14 Effet de l'angle de remplissage sur l'énergie d'impact des composites renforcés par 15% de lignine imprimés à 220 °C 77

Figure 3.15 Comparaison en termes des propriétés mécaniques de flexion 79

Figure 3.16 Comparaison en termes des propriétés mécaniques de traction 80

Figure 3.17 Comparaison en termes des propriétés mécaniques d'impact 81

Figure 3.18 Angles de remplissage dans les éprouvettes d'immersion d'eau..... 82

Figure 3.19 Effet de la teneur en fibres sur le gain en masse (a) et en volume (b) des composites à base de PLA/lignine imprimés à 220 °C 84

Figure 3.20 Effet de la température d'impression sur le gain en masse (a) et en volume (b) des composites incorporés de 20% de fibres……84

Figure 3.21 Comparaison entre l'impression 3d et l'injection en gain massique (a) et volumique (b) après 56 jours d'immersion dans l'eau 86

Figure 3.22 Observation du MEB des composites imprimés à 230 °C et incorporés par : a) et b) 10% ; c) et d) 20% de fibres avec un angle de remplissage +45/-45 degrés 88

Figure 3.23 Observation du MEB des composites incorporés par 20% de lignine et imprimés à: a) et b) 210 °C ; c) et d) 230 °C avec un angle de remplissage +45/-45 degrés 89

Figure 3.24 Observation du MEB des composites incorporés de 20% de lignine obtenue a) par impression (230 °C et 0/90 degrés) b) par injection 90

Figure 3.25 Lunette imprimée à base d'un biocomposite PLA/Lignin (conception et crédit photographique: Oussama Ben Nasr) 91

Figure 3.26 Œuvre imprimée 3D à base d'un biocomposite PLA/Lignin. *Sans titre 02*, de la série *Villes Migratoires* (2019-2021). Installation in situ en périphérie de Rouyn-Noranda en Abitibi-Témiscamingue au Québec (Conception et crédit photographique : Martin Beauregard) 92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Production annuelle mondiale de la lignine 7

Tableau 1.2 Précédé de production des lignosulfonates 8

Tableau 1.3 Les procédés d'impression 3D selon les normes ISO/ASTM..... 14

Tableau 1.4 Paramètres du procédé EM 21

Tableau 1.5 Caractéristique des plastiques d'impression 3D 28

Tableau 1.6 Revue des travaux académiques sur l'optimisation des paramètres du procédé EM 31

Tableau 2.1 Dimensions des éprouvettes selon la norme ASTM 40

Tableau 2.2 Caractéristique technique de l'imprimante 42

Tableau 2.3 Paramètres d'impression constantes 42

Tableau 2.4 Les angles de remplissage étudiés..... 43

Tableau 2.5 Formulations 43

Tableau 2.6 Paramètres d'injection..... 43

Tableau 2.7 Caractéristique morphologique des fibres..... 45

Tableau 3.1 Les pics caractéristiques des composites PLA/lignine du spectre FTIR 54

Tableau 3.2 Température de dégradation et pourcentage de résidu des composites à différentes teneurs en fibres imprimées à différentes températures 59

Tableau 3.3 Température de dégradation et pourcentage de résidu des composites injectés à différentes teneurs en fibres 60

Tableau 3.4 Effet du pourcentage de fibres et de la température d'impression sur les propriétés thermiques des composites imprimés 62

Tableau 3.5 Effet du pourcentage de fibres sur les propriétés thermiques des composites injectés..... 63

Tableau 3.6 Les résultats de l'analyse de variance de chaque facteur de variation des propriétés mécaniques des composites..... 65

Tableau 3.7 Résultats de l'analyse de variance de chaque facteur de variation des propriétés physiques des composites imprimés 82

LISTE DES ACRONYMES

ANOVA: Analyse de variance

ASTM: American Society for Testing and Materials

ATG: Analyse thermogravimétrique

DSC: Calorimétrie différentielle à balayage

EM: Extrusion de matière

FA: Fabrication additive

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GV: Gain en volume

GM: Gain en masse

MEB: Microscope électronique à balayage

MOE: Module d'élasticité

MOR: Module de résistance

RIF: Résidus industriels forestiers

Tcf: Température de cristallisation à froid

Tf: Température de fusion

Δ Hc: Enthalpie de cristallisation

Δ Hf: Enthalpie de fusion

ΔH^0f: Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin

χ_c: Taux de cristallinité

PLA: Acide polylactique

RÉSUMÉ

Les résidus industriels forestiers (RIF) sont généralement des produits secondaires générés par les opérations de transformation de bois telles que les résidus de l'industrie des pâtes et papiers. Même s'il existe plusieurs pistes de valorisation de ces matériaux, leurs élaborations et leurs mises en forme restent toujours difficiles. Dans cette optique, l'objectif de ce travail est de développer et d'imprimer des biocomposites à base de RIF-polymère. De plus, ce projet vise à optimiser les paramètres d'impression du procédé extrusion de matière (EM) afin d'obtenir les meilleures caractéristiques des pièces imprimées en termes mécaniques et esthétiques. Pour évaluer ces propriétés, trois principaux volets ont été identifiés. Dans un premier volet, un mélange à base de lignosulfonate et de polymère a été produit avec trois pourcentages différents 10%, 15% et 20%. Ce RIF a été mélangé avec l'acide polylactique (PLA), un polymère polyvalent pour la formulation de filaments par EM avec l'avantage d'être biosourcés et biodégradable. Ensuite, chaque formulation a été mixée deux fois à l'aide d'une extrudeuse bi-vis jusqu'à l'obtention d'un filament homogène de diamètre 1,75 mm. Dans un deuxième volet, la fabrication additive des éprouvettes a été faite selon la norme ASTM à l'aide d'une imprimante 3D de type EM. Ainsi, seulement la température d'impression et l'angle de remplissage ont été changés respectivement sur trois niveaux 210 °C, 220 °C et 230 °C et sur deux niveaux +45/-45 degrés et 0/90 degrés. Pour avoir une bonne base de comparaison, quatre formulations ont été injectées avec 0%,10%,15% et 20% de charges. Dans un troisième volet, ces éprouvettes sont caractérisées en terme mécanique par les essais de traction, de flexion et d'impact. Par ailleurs, une analyse calorimétrique différentielle (DSC) et une analyse thermogravimétrique (TGA) ont été effectuées pour évaluer les propriétés thermiques des biocomposites. Outre cela, une caractérisation chimique a été réalisée à l'aide de la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'étudier les interactions intermoléculaires entre les charges et la matrice. De plus, des observations de faciès de rupture par un microscope électronique à balayage ont été également réalisées pour mieux comprendre la morphologie des biocomposites. Finalement, l'exploitation de cette étude sera concrétisée par la réalisation d'un objet du quotidien innovant à base de ce biocomposite faisant à la fois la démonstration des propriétés mécaniques, esthétiques et écologiques et intégrant le concept 3R-V qui définit quatre manières de préserver l'environnement : la réduction à la source, le réemploi, le recyclage et la valorisation des matières résiduelles.

Mots clés : Résidus industriels forestiers, biocomposites, impression 3D, fabrication additive, extrusion de matière, concept 3R-V.

ABSTRACT

Industrial forest residues (IFR) are generally the second products generated by wood processing operations such as residues from the pulp and paper industry. Even if there are several ways to valorize these materials, their elaboration and shaping are still difficult. In this perspective, the objective of this work is to develop and print biocomposites based on RIF-polymer. Moreover, this project aims at optimizing the printing parameters of the material extrusion (ME) process to obtain the best characteristics of the printed parts in terms of mechanical and aesthetic properties. To evaluate these properties, three main components have been identified. In the first part, a mixture based on lignosulfonate and polymer was produced with three different percentages 10%, 15% and 20%. This RIF was mixed with poly lactic acid (PLA), a versatile polymer for the formulation of filaments by EM with the advantage of being biosourced and biodegradable. Then, each formulation was mixed twice with a twin-screw extruder until a homogeneous filament of 1.75 mm diameter was obtained. In a second step, the additive manufacturing of the specimens was done according to the ASTM standard using an EM 3D printer. Thus, only the printing temperature and filling angle were changed to three levels 210 °C, 220 °C and 230 °C and two levels +45/-45 degrees and 0/90 degrees respectively. To have a good basis for comparison, four formulations were injected with 0%, 10%, 15% and 20% fillers. In a third part, these specimens are characterized in mechanical terms by tensile, bending and impact tests. In addition, a differential scanning calorimetry (DSC) and a thermogravimetric analysis (TGA) were performed to evaluate the thermal properties of biocomposites. In addition, chemical characterization was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique to study intermolecular interactions between the fillers and the matrix. In addition, scanning electron microscope observations of fracture surfaces were also performed to better understand the morphology of biocomposites. Finally, the exploitation of this study will be concretized by the realization of an innovative everyday object based on this biocomposite demonstrating at the same time mechanical, aesthetic, and ecological properties and integrating the 3R-V concept which defines four ways of preserving the environment: reduction at the source, reuse, recycling and valorization of residual materials.

Keywords: Industrial Forest residues, biocomposites, 3D printing, additive manufacturing, material extrusion, 3R-V concept.

INTRODUCTION

De nos jours, l'impression 3D connue sous le nom de fabrication additive (FA) constitue, une véritable opportunité pour la croissance économique et le développement du secteur manufacturier. Sur le plan technique, cette technologie a apporté des changements radicaux aux processus de fabrication. Elle permet à la fois de produire des pièces complexes sur mesure et avec un minimum de matière et de déchets. En effet, les plastiques sont les matériaux les plus utilisés en FA. Ces matériaux sont devenus de plus en plus abandonnés à cause des restrictions environnementales exigées. Toutefois, la rareté des ressources pétrolières ainsi que la pollution causée par ces matériaux à base de pétrole ont poussé les chercheurs à trouver d'autres alternatives. Cependant, les biopolymères dérivés du bois tels que la cellulose, la lignine et l'hémicellulose ont attiré une grande attention à cause de leurs propriétés abondantes. Les arbres sont considérés comme le premier fournisseur de ces matériaux. Au Canada, l'exploitation des ressources forestières génère une importante quantité de résidus. À titre d'exemple, les industries des pâtes et papiers génèrent la plus grande quantité des résidus à base de lignine. Ce polymère est sous-exploité dont 98% sont brûlés et seulement 2% trouvent des voies de valorisation autres qu'énergétiques (Zhao et al., 2016; Ragauskas et al., 2014). En effet, l'industrie papetière connait une chute de production des pâtes de 1,16 Mtma en 2016 à 1,11 Mtma en 2018 (Delisle, 2018), ce qui est expliqué par la baisse des activités dans ce secteur. Toutefois, les résidus industriels forestiers (RIF) peuvent constituer une source potentielle de matières premières et permettent de trouver des solutions financières pour ces industries. Par conséquent, la valorisation de ces matériaux écoresponsables à travers l'impression 3D présente un avenir prospère qui permettrait à la fois de répondre aux problématiques

de gestion des RIF et celles en lien avec l'écologie et les besoins des consommateurs à travers les défis de produire des bioproduits ayant les meilleures caractéristiques physiques, mécaniques et esthétiques. Actuellement, l'usage de la lignine dans l'impression 3D est très peu développé. Bien évidemment, on ne parle pas de l'impression du RIF pur, mais plus précisément de la lignine mélangée avec du bioplastique sous forme des filaments. En effet, l'extrusion de matière (EM) ou en anglais « *Fused deposition modelling* » (FDM), est l'un des procédés d'impression 3D les plus répandus pour la production de pièces plastiques ou composites. Cette technique nécessite plusieurs paramètres dont les rôles importants dans l'obtention d'une meilleure qualité de produit tels que la température d'impression, la direction de fabrication, l'épaisseur de la couche, etc. Cependant, il existe un manque de compréhension de l'effet des paramètres d'impression sur les propriétés des composites. Dans ce cadre, l'objectif général de la présente étude consiste à développer et imprimer un nouveau biocomposite à base de RIF et polymère par le procédé EM suivi d'une analyse approfondie de l'effet des paramètres d'impression sur les propriétés des pièces imprimées. Les objectifs spécifiques sont:

1. Étudier l'effet de la lignine sur les caractéristiques thermiques, mécaniques et physiques des biocomposites fabriqués par extrusion de matière.
2. Étudier l'effet de la température d'impression et de l'angle de remplissage sur les caractéristiques mécaniques, thermiques, morphologiques et physiques des biocomposites.
3. Comparer les propriétés mécaniques, thermiques, morphologiques et physiques des biocomposites obtenus par EM et par injection.
4. Réaliser un objet innovant par ce matériau faisant à la fois la démonstration des propriétés mécaniques et esthétiques.

Les hypothèses de cette étude sont:

-La lignine possède moins de groupements hydroxyles par rapport aux autres composants du bois. Cela se traduit par une mauvaise adhésion entre les fibres et la matrice. L'ajout des faibles teneurs de lignine pourrait affecter l'adhésion et les propriétés du biocomposite.

-La température de mise en forme joue un rôle déterminant dans l'élaboration des biocomposites. Cependant, la température d'impression est un paramètre pertinent ayant un effet notable sur la qualité et la résistance des pièces imprimées. L'augmentation de ce paramètre améliore substantiellement les propriétés mécaniques et physiques des matériaux.

-La structure interne des pièces imprimées possède une particularité en utilisant un remplissage qui affecte l'anisotropie des matériaux et par conséquent, leurs résistances. L'angle de remplissage +45/-45 degrés offre une structure uniforme avec des performances mécaniques plus élevées que l'angle 0/90 degrés.

-L'extrusion de matière ne possède aucune pression de pose sur les matériaux. Cela se traduit par la faible adhésion entre les couches. Les éprouvettes obtenues par EM présentent des caractéristiques mécaniques et physiques plus faibles que celles fabriquées par injection.

CHAPITRE I - REVUE DE LITTÉRATURE

1.1. Introduction

Cette étude bibliographique résume toute la littérature nécessaire à comprendre le projet. Elle couvre toutes les parties de sujet, commençant par la composition des biocomposites et leurs mises en forme par impression 3D jusqu'à l'investigation des propriétés de ces matériaux en fonction des paramètres étudiés.

1.2. Le bois: un matériau polyvalent

Le bois est un matériau très ancien, dont l'usage est très répandu dans le monde. Ce matériau représente une fortune de ressources naturelles en Amérique du Nord. Le Canada possède 347 069 000 hectares de terres forestières qui représentent 35% de sa superficie (Ministère de ressource naturelle canada, 2018). Dans ce pays, le bois est abondamment utilisé dans divers domaines et sous différentes formes. Ce matériau est fortement exploité dans la construction ainsi que dans la production des pâtes et papiers et d'énergie. Il s'agit d'un des matériaux les plus appréciés dans le monde pour ses propriétés exceptionnelles. Il possède plusieurs propriétés communes telles que sa résistance, sa combustibilité, sa capacité d'isolation thermique et sa flottabilité, ainsi que des propriétés spécifiques telles que sa durabilité et son apparence esthétiques.

D'un point de vue chimique, sa composition est très complexe et très variable. Le bois est composé généralement d'un atome de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote (Bolmont et Fouchard, 2010). D'un point de vue moléculaire, la fibre de bois est composée principalement de trois polymères naturels (Figure 1.1): la cellulose,

l'hémicellulose et la lignine dont les proportions sont respectivement 40 à 50%, 15 à 25% et 20 à 30% avec la présence d'extractibles. Ces polymères sont disposés de façon organisée dans la paroi de la fibre.

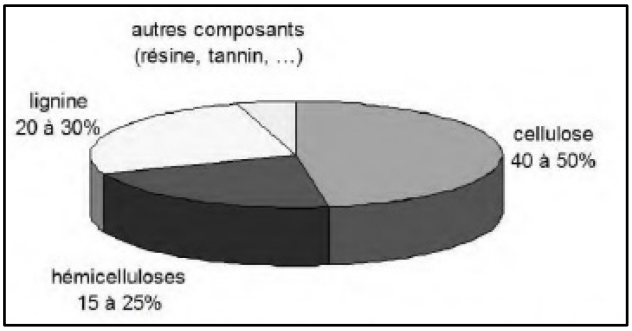


Figure 1.1 Composition du bois (Bolmont et Fouchard, 2010)

La cellulose est un polymère naturel le plus représentatif en termes de quantité dans le bois produit par photosynthèse. Elle est constituée par des chaînes linéaires, entre 50% et 60% de sa structure est cristalline (Newman, 2004). La cellulose est constituée d'unités cellobioses composées par des groupements hydroxyles qui produisent des liaisons hydrogène. Ce polymère représente l'origine de la résistance du bois. De plus, elle possède une grande résistance aux attaques chimiques. Au Canada, l'utilisation de cette ressource dans la fabrication des papiers représente la plus grande voie de valorisation. Ainsi, il existe plusieurs produits issus de la cellulose telle que les éthers cellulosiques, les esters, la cellulose microcristalline (MCC), la nanocellulose cristalline (NCC) et la viscose.

Les hémicelluloses sont des polymères naturels qui représentent le troisième composant par ordre d'abondance dans le bois. Elles se trouvent principalement entre les microfibrilles de la cellulose. Avec une structure semi-cristalline, elles sont constituées par des chaînes ramifiées et plus courtes que la cellulose. Ce sont des polysaccharides formés de sucres tels que les pentoses, les hexoses, les desoxyaldoses, les acides ironiques et les groupements acétyl et méthoxyl. Contrairement à la cellulose,

les hémicelluloses ne sont pas très résistantes aux attaques chimiques. En outre, il existe plusieurs voies de valorisations telles que dans les produits chimiques fins (butanol, furfural, acide succinique), les additifs alimentaires, les additifs pour les produits pétroliers (MTHF), l'énergie (bioéthanol) et les polymères.

La lignine est un polymère phénolique qui représente le deuxième composant de bois par ordre d'abondance. Il protège les polysaccharides des parois cellulaires en leurs donnant une résistance contre les attaques microbiennes. En outre, la lignine est considérée comme l'un des facteurs limitants les plus importants dans la transformation de la biomasse (Wertz et al., 2015). Dans l'industrie papetière, l'élimination de la lignine est une étape primordiale pour obtenir des fibres avec de bonnes caractéristiques mécaniques (Paavilainen, 1993). En effet, ce matériau a été longtemps considéré comme un déchet dans l'industrie des pâtes et papiers (Chakar et Ragauskas, 2004). Sa valorisation est cependant restée limitée à la production d'énergie (Ragauskas et al., 2014). Au cours des dernières années, l'intérêt pour la valorisation de la lignine en tant que matériau potentiel a augmenté avec plusieurs développements technologiques.

1.3. La lignine: une macromolécule d'intérêt

La lignine est un polymère naturel et renouvelable. Elle est constituée par des chaînes ramifiées et une structure amorphe. La lignine se trouve fortement dans la lamelle mitoyenne. Avec la force et la durabilité données aux parois cellulaires, la lignine protège aussi l'hémicellulose et la cellulose. Elle est constituée principalement de trois types de monomères différents (Figure 1.2): l'alcool conifférylique (I), l'alcool sinapylique (II) et l'alcool coumarylique (III), provenant de l'oxydation et la polymérisation radicalaire des alcools p-hydroxycinnamiques (Noël, 2007). En outre, il exist deux voies de valorisations de la lignine soit dans la production des produits chimiques soit dans la bioénergie.

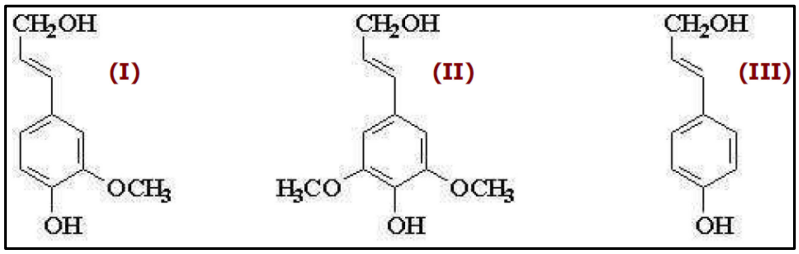


Figure 1.2 Les monomères de la lignine : l'alcool conifférylique (I), l'alcool sinapylique (II) et l'alcool coumarylique (III) (Noël, 2007)

Les industries des pâtes et papiers génèrent la plus grande quantité des résidus à base de lignine. En effet, nous pouvons classer les lignines selon le procédé de transformation. Parmi ces matériaux résiduels, nous pouvons citer la lignine kraft et la lignosulfonate provenant respectivement du procédé sulfate ou kraft, et du procédé sulfite, la lignine à faible pureté, la lignine organosolv et la lignine de haute qualité (Tableau 1.1). Toutefois, la plupart des lignines sont brûlées pour produire de l'énergie. Seulement, de faibles quantités sont utilisées dans des voies de valorisations autres qu'énergétiques. En outre, la lignosulfonate, appelée aussi lignine sulfonate ou lignine sulfite, est considéré comme le principal produit commercial de lignine produit par l'industrie des pâtes et papiers.

Il existe une multitude de procédés pour obtenir la lignosulfonate selon l'agent réactif, la température ou le pH (Tableau 1.2). En effet, ce matériau est très réticulé. Il possède une distribution en masse moléculaire élevée (plus de 150 000 g/mol) avec une polydispersité de 6 à 8. La présence des acides sulfoniques et des hydroxyles phénoliques favorise la solubilité de lignosulfonate dans l'eau (El Mansouri et Salvadó, 2007). En outre, il possède une teneur en carbonyle plus élevée que pour la lignine kraft, mais avec des quantités d'hydroxyles et de carboxyles plus faibles.

Tableau 1.1 Production annuelle mondiale de la lignine (Gosselink, 2011)

Type de lignine	Production annuelle (mln de tonnes)	Pureté de la lignine	Produits potentiels
Lignine à faible pureté	50 000 000	Faible	Énergie ; Raffinerie
Lignosulfonates	1 000 000	Faible moyen	Raffinerie ; additif pour le ciment
Lignine Kraft	60 000	Élevée	Bitume ; Raffinerie ; Additifs pour le ciment ; Biocarburant ; Charbon activé ; Fibres de carbone ; Vanilline ; Phénol
Lignine Organosolv	1 000	Élevée	-Charbon activé ; Résine phénolique ; Fibres de carbone ; Vanilline ; dérivées du phénol
Lignine de haute qualité	-	Très élevée	-Fibres de carbone ; Vanilline ; Dérivées du phénol

Tableau 1.2 Précédé de production des lignosulfonates (Calvo-Flores et Dobado, 2010)

Procédés	pH	Température	Agents réactifs
Sulfite acide	1-2	125-145	SO_2/HSO_3^-
Bisulfite	3-5	150-175	HSO_3-
Sulfite neutre	6-7	150-175	HSO_3-/SO_3^{2}-
Sulfite alcalin/anthraquinone	9-13	50-175	Na_2SO_3

Une quantité de 1060 millions de tonnes de lignosulfonates sont produites par ans dont 975 millions de tonnes sont brûlées pour produire de l'énergie (Holladay et al., 2007). Ce matériau est aussi utilisé comme un plastifiant dans la fabrication du béton et aussi dans la production du ciment. Au cours de ces dernières années, de grands efforts ont été concrétisés pour trouver de nouvelles alternatives afin de réduire l'utilisation des matières plastiques. L'utilisation des lignosulfonates dans la fabrication des composites pourrait être une meilleure alternative.

1.4. Les composites bois-polymère

Ces matériaux sont composés principalement des fibres naturelles issues de bois qui jouent le rôle de renfort et de polymère au niveau de la matrice. Ce dernier permet de lier et d'orienter les fibres dans la bonne direction en présentant de hautes propriétés mécaniques. Ces composites sont souvent constitués par des résidus et des matériaux recyclés. Cependant, elles permettent à la fois de répondre à des besoins écologiques et économiques. Au cours des dernières décennies, ces matériaux ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique et industrielle.

1.4.1 Les matrices

La matrice joue un rôle principal dans la transmission des efforts mécaniques appliqués aux renforts. De plus, elle permet d'une part de donner la forme souhaitée de la pièce à réaliser et d'autre part de protéger les renforts des aléas de l'environnement. En effet, l'utilisation des polymères comme matrices offre plusieurs caractéristiques au matériau. Par leur facilité de mise en œuvre, leur résistance et leur densité, les polymères sont souvent utilisés comme matrices. Parmi ces principaux polymères, nous distinguons les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Les thermoplastiques sont des matériaux qui ont le pouvoir de se ramollir en présence de chaleur et de se durcir par refroidissement sans dégrader leur structure moléculaire. Ce cycle peut se répéter plusieurs fois. C'est ainsi que ces matériaux sont reconnus par leurs caractères recyclables. À cause de la température de traitement basse qui est au-dessous de la température de dégradation du bois, les thermoplastiques sont très utilisés comme matrices dans les CBP. Le polyéthylène, le polypropylène (PP) et le chlorure de polyvinyle (PVC) sont les polymères thermoplastiques les plus exploités dans les CBP, mais avec l'impression 3D, ils sont très peu utilisés à cause de leurs imprimabilités difficiles. La plupart des filaments composites commerciaux qui

existent dans le marché utilisent souvent le PLA comme matrice que ce soit avec des charges naturelles ou autres.

1.4.2 Les renforts: fibres naturelles

Le renforcement des matériaux composites avec des fibres naturelles est un domaine qui suscite de plus en plus de recherches académiques. Les fibres végétales sont des fibres naturelles issues de différentes ressources telles que les graines, les fruits, les feuilles, les tiges des plantes et le bois.

La Figure 1.3 présente la composition chimique et la morphologie des fibres de bois qui sont constituées principalement de la paroi cellulaire et les substances extractibles. La paroi cellulaire définit les propriétés physiques de la fibre. Elle possède la même morphologie que le matériau composite dont la matrice est constituée par l'hémicellulose et la lignine ainsi que le renfort par la cellulose. En outre, les substances extractibles affectent la densité et le taux d'humidité de la fibre végétale. Ces substances sont généralement la cire, l'eau et la pectine.

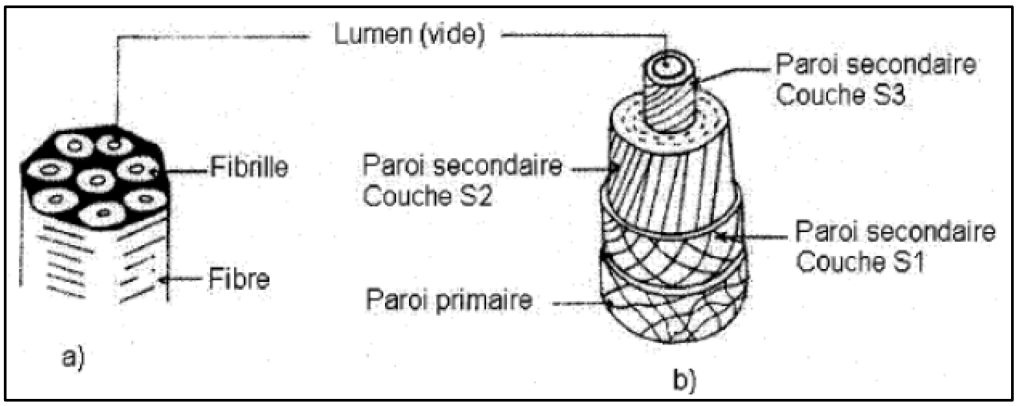


Figure 1.3 Composition de la fibre du bois a) une fibre; b) une fibrille (Thi et Nga, 2008)

La cellulose représente le composant le plus existant dans la fibre. Une fibre cellulosique est composée de quelques fibrilles. Chaque fibrille est composée de deux

parois : primaires et secondaires. La paroi secondaire est constituée de trois couches S1, S2 et S3. La couche S2 représente la partie la plus dominante où la plupart de la lignine se trouve.

1.5. Procédés de fabrication des composites bois-polymère

Industriellement, il existe plusieurs procédés de mises en forme des composites bois-polymères. Généralement, les méthodes de mise en forme les plus utilisées sont celles des matières plastiques. Ces principaux procédés traditionnels sont le moulage par injection et l'extrusion. Également, la fabrication additive, connue sous le nom impression 3D, est un nouveau procédé largement utilisé dans la fabrication des composites à base de fibres naturelles (Le Duigou et al., 2016).

1.5.1. L'extrusion

L'extrusion est un procédé de transformation thermomécanique, dans laquelle un matériau chauffé est compressé sous pression à traverser une filière, qui donne la forme finale du produit. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie agroalimentaire et du plastique à l'aide d'extrudeuse. Dans le marché, il existe deux types d'extrudeuses: les machines mono-vis et bi-vis. Chaque type d'extrudeuse a son propre mode de fonctionnement. Dans le cas de bi-vis, les vis pourraient être co-rotatives ou contrarotatives. Généralement, une extrudeuse est constituée d'une ou deux vis d'Archimède qui tournent à l'intérieur d'un fourreau chauffé. Le profil de la vis est divisé en trois zones différentes: l'alimentation, la compression et l'homogénéisation. Chaque zone a une tâche bien déterminée. La température et la vitesse de rotation de la vis sont les principaux paramètres d'entrée du procédé. En comparant avec les thermoplastiques, l'extrusion des composites bois-polymère ne se fait pas facilement (Zhang, 2005). En effet, l'évaporation de l'humidité, qui se trouve dans la fibre du bois, peut créer des défauts dans l'extrudât. De plus, les contraintes de cisaillement élevées sont à l'origine de dégradations au niveau des fibres.

1.5.2. L'injection

Le moulage par injection est un procédé largement utilisé dans l'industrie du plastique. En plus de leur cadence élevée, ce procédé produit des pièces de haute qualité. À l'aide d'une presse d'injection, le moulage se fait principalement sur trois étapes. D'une façon identique à l'extrusion, la première étape consiste à malaxer le matériau à travers une vis sans fin. Ensuite, l'injection de la matière sous pression dans la cavité d'une moule chauffée. Après un temps de maintien et de refroidissement, la dernière étape consiste à l'ouverture du moule et l'éjection de la pièce. Contrairement à l'extrusion, l'injection possède une multitude de paramètres d'action. D'où, la mise en forme des composites bois-polymère par injection nécessite une sélection très précise des paramètres.

1.6. L'impression 3D: un procédé révolutionnaire

L'impression 3D a été une révolution dans le secteur industriel depuis son apparition jusqu'à nos jours. L'histoire de cette technologie a commencé en 1986 lorsque, Charles Hull, un ingénieur dans la compagnie Ultra-Violet Products aux États-Unis, a développé le premier procédé d'impression qui s'appelle la stéréo lithographie. Après cette invention, Charles a fondé sa propre compagnie spécialisée dans les technologies d'impression 3D. Cette société a fabriqué sa première imprimante commerciale SLA 250 qui utilise la technologie stéréolithographie. Dans la même année, Charles Hull a inventé le fichier 'STL' qui permet la communication entre la machine et le logiciel de conception assistée par ordinateur 'CAD'. Cette invention a permis à plusieurs autres procédés de voir le jour tel que la projection de liant, la projection de matière, la fusion sur lit de poudre, l'extrusion de matière (EM).

Au début, les imprimantes 3D sont très peu utilisées dans l'industrie à cause de leurs coûts très élevés. Aujourd'hui, la vente de ces machines dans le monde connait une évolution importante: une augmentation de 3,47 fois des ventes des imprimantes en deux ans: de 80 000 imprimantes en 2013 à 278 000 imprimantes en 2015 (Caffrey et

Campbell, 2016). Cette grande demande a rendu le coût très concurrentiel et l'a donc réduit considérablement.

Par rapport aux autres procédés de fabrication des composites tels que l'injection, la compression, l'usinage CNC : le coût d'achat des équipements d'impression 3D reste toujours moins cher. L'impression 3D ou la fabrication additive est définie par les organismes de normalisation (ISO et ASTM) comme suit : « terme général utilisé pour les technologies qui, sur la base d'une représentation géométrique, créent des objets physiques par ajout successif de matériau » (ISO/ASTM 52900, 2015).

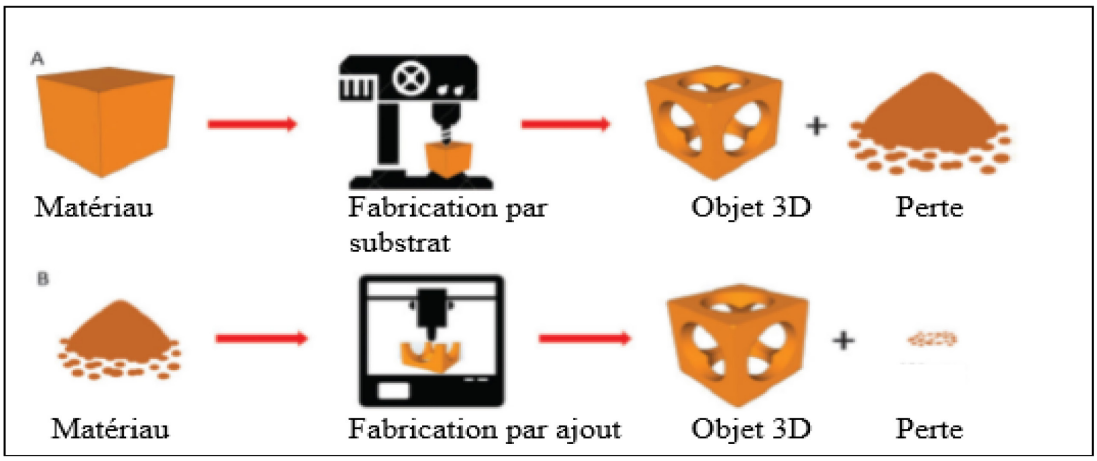


Figure 1.4 Comparaison entre les deux méthodes de fabrication : (A) l'usinage (B) la fabrication additive (Ambrosi et Pumera, 2016)

Au contraire de l'usinage numérique (A) qui sculpture un bloc de matière par enlèvement de matière, la fabrication additive (B) produit des pièces par l'ajout de matière sans générer des déchets (Figure 1.4).

1.6.1. Domaines d'applications

La fabrication additive est une technologie polyvalente qui peut être utilisée dans de différents domaines (Figure 1.5). Ce procédé permet de réaliser des pièces complexes difficilement obtenues par les procédés conventionnels (tournage, fraisage, perçage,

injection, compression, etc.). Cette technique peut être utilisée pour fabriquer des prototypes, des pièces fonctionnelles, des outillages et des pièces de rechange. En plus de l'ingénierie, cette technologie touche plusieurs domaines allant de l'aéronautique et l'automobile à l'architecture et l'art jusqu'à la médecine, l'éducation, etc.

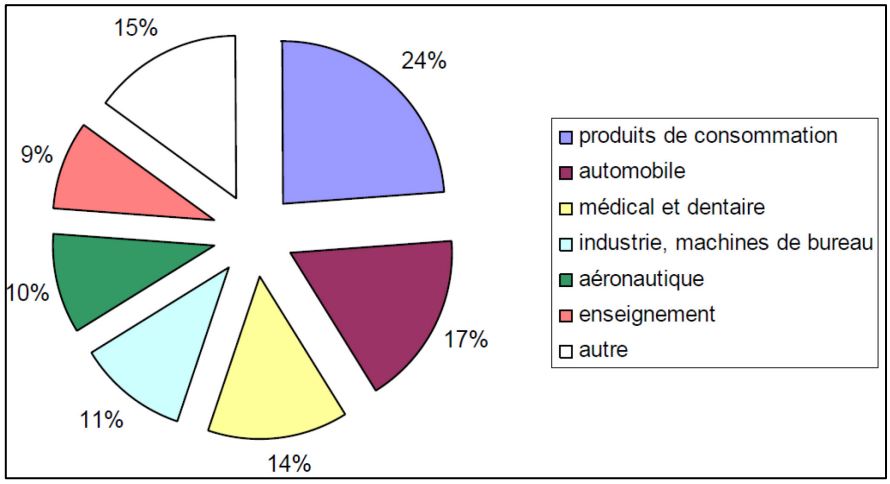


Figure 1.5 Secteur d'applications de l'impression 3D (Wohlers, 2010)

1.6.2. Différents procédés d'impression 3D

La norme ISO/ASTM (ISO/ASTM 52900, 2015) classe les techniques de fabrication additive en sept familles (Tableau 1.3).

1.6.2.1. Procédé de photo polymérisation

La stéréolithographie SLA (Figure 1.6) est l'exemple le plus connu de procédé photo polymérisation, car elle est la première technique qui a vu le jour dans le monde d'impression 3D. Cette technologie consiste à durcir de façon sélective un photopolymère liquide dans une cuve par polymérisation activée à travers une source lumineuse (rayon laser).

Tableau 1.3 Les procédés d'impression 3D selon les normes ISO/ASTM

Exemples connus	Classe selon ISO/ASTM Termes en anglais	Classe selon ISO/ASTM Termes en français
SLA	Vat photopolymerization	Photo polymérisation en cuve (PHM)
FDM ou FFF	Material extrusion	Extrusion de matière (EM)
Projection de liant	Binder jetting	Projection de liant
Fusion par faisceau d'électrons	Directed energy deposition (DED)	Dépôt de matière sous énergie concentrée
Laminage par dépôt sélectif	Sheet lamination	Stratification en couches
Polyjet	Material jetting	Projection de matière (PM)
SLS ou DMLS ou frittage par Laser	Powder bed fusion (PBF)	Fusion sur lit de poudre (FLP)

1.6.2.2. Procédé de la projection de liant

La Figure 1.7 présente le principe du procédé de la projection de liant qui consiste à déposer de façon sélective un agent liant à travers une tête d'impression jet d'encre pour lier le plastique en poudre. Après cette phase, le plateau descend un incrément et l'impression se poursuit jusqu'à terminer la fin de la pièce. La poudre en plastique non liée peut jouer le rôle d'un support. Cette technologie permet d'obtenir des pièces détaillées et aussi en couleur.

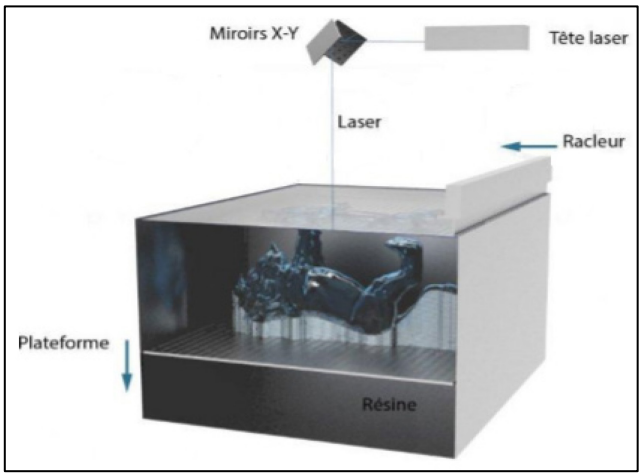


Figure 1.6 Procédé de stéréolithographie (Erpro et Sprint, 2016)

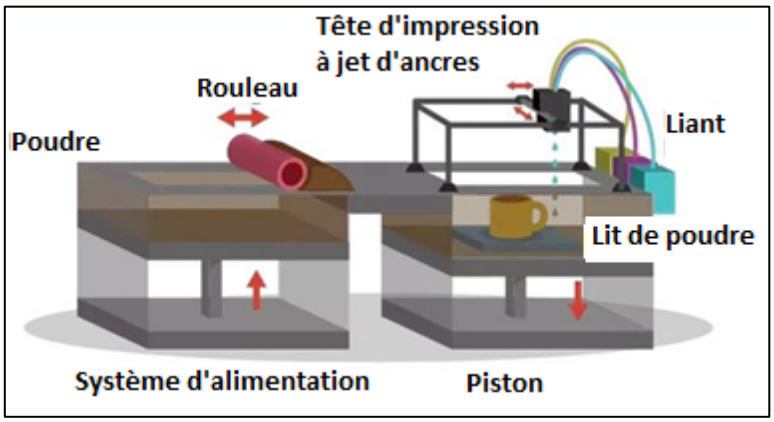


Figure 1.7 Principe du procédé de projection de liant (Lefevre, 2015)

1.6.2.3. Procédé de dépôt de matière sous énergie concentrée

Ce procédé consiste à focaliser une source d'énergie sur un matériau en fil ou en poudre projeté d'une buse comme le montre la Figure 1.8. Cette technique est souvent utilisée pour les métaux, mais elle est applicable pour les polymères, les composites et les céramiques.

1.6.2.4. Procédé de stratification en couches

Ce procédé (Figure 1.9) consiste à superposer successivement des couches adhésives en plastique ou en stratifié qui sont collées par un cylindre chauffé puis coupé à l'aide d'une lame pointue. Ces étapes sont répétées couche par couche jusqu'à la fin de la pièce.

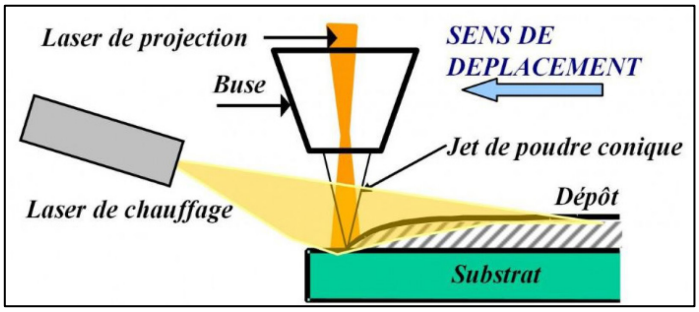


Figure 1.8 Principe du procédé dépôt de matière sous énergie concentrée (Lefevre, 2019)

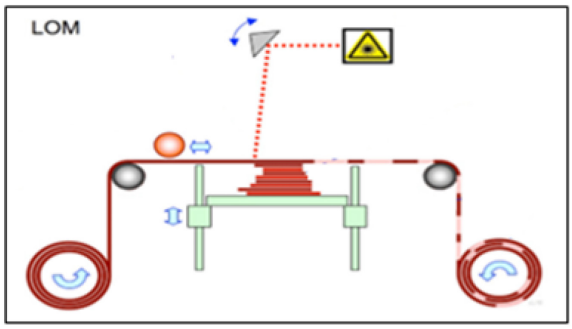


Figure 1.9 Procédé de stratification en couches (Laurens van Lieshout, 2010)

1.6.2.5. Procédé de projection de matière

Ce procédé (Figure 1.10) consiste à projeter des gouttelettes de photopolymère d'une façon sélective sur un plateau mobile en travaillant couche par couche. Une source UV est fixée sur la tête d'impression joint le matériau et fixe la forme finale de la couche.

1.6.2.6. Procédé de fusion sur lit de poudre

Ce procédé consiste à utiliser une source thermique tels qu'un faisceau de laser ou d'électrons pour faire de façon sélective certaines zones d'un lit de poudre (Figure 1.11).

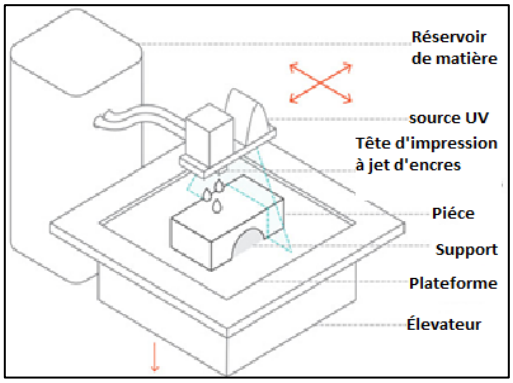


Figure 1.10 Procédé de projection de matière (Sanchez-Restrepo, 2019)

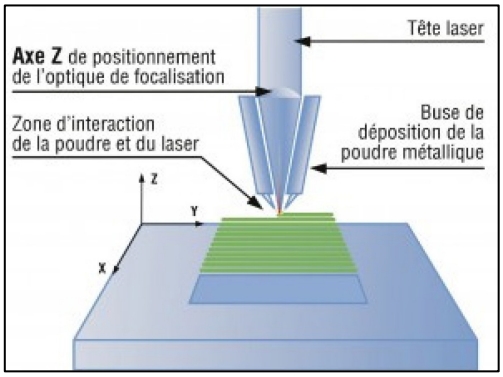


Figure 1.11 Procédé de fusion sur lit de poudre (Claude et Alain, 2015)

1.7. Procédé d'extrusion de matière (EM)

L'extrusion de matière (EM) est connue aussi sous les noms FDM (Fused Deposition Modelling) ou FFF (Fused Filament Fabrication). Ce procédé a été inventé et breveté en 1989 par Scott Crump. En 1991, la compagnie Stratasys, fondée par la famille

Crump, a commencé à commercialiser sa première imprimante sur le marché. Cette technologie est l'une des plus anciennes après la stéréolithographie. Depuis son apparition, cette imprimante a attiré l'attention de plusieurs spécialistes un peu partout dans le monde. Elle possède l'avantage de produire une pièce d'une façon plus efficace et moins chère si l'on compare avec les procédés d'enlèvement de matières conventionnels. De plus, elle permet de réaliser des pièces complexes avec un minimum de déchets. L'idée générale de ce procédé est le dépôt de matière couche par couche. Le principe de fonctionnement de l'imprimante EM est très simple (Figure 1.12). Il consiste à passer un matériau généralement sous forme de bobine à travers une buse chauffante. Puis, cette matière fondue est déposée sur un lit chauffant. Une fois la couche est terminée, la buse monte ou bien la plateforme descend et le travail se poursuit jusqu'à ce que la pièce soit réalisée.

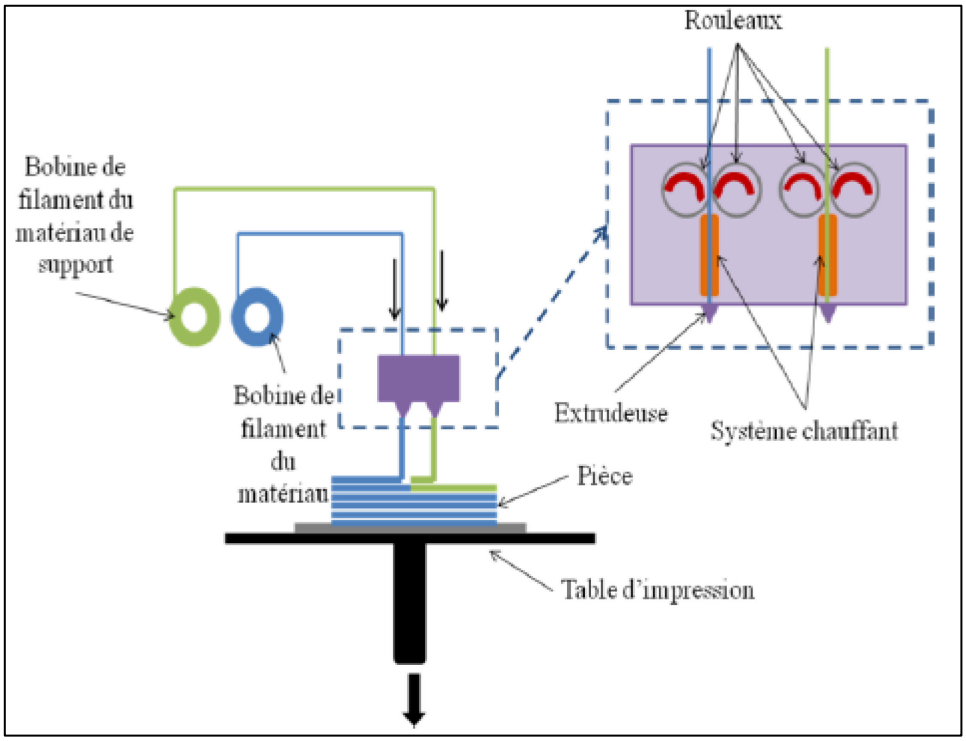


Figure 1.12 Principe de fonctionnement du procédé EM (Abouzaid, 2017)

Il existe quatre étapes principales dans le processus de fabrication par EM comme le montre la Figure 1.13.

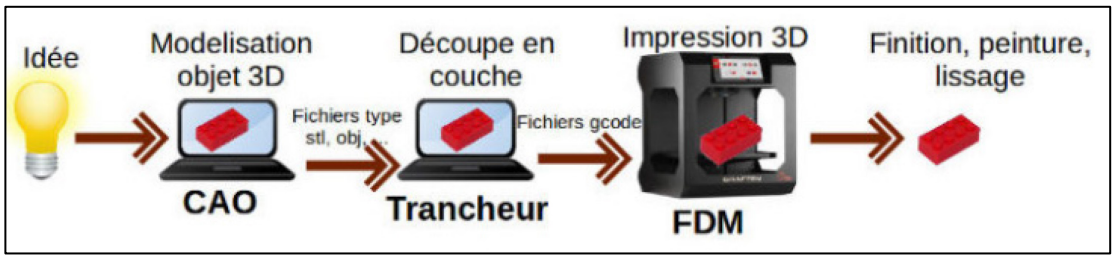


Figure 1.13 Les étapes principales du processus de fabrication par EM (Re, 2021)

La première étape consiste à préparer un modèle CAO que ce soit à travers un modeleur 3D (SolidWorks, Catia, 3DX Max, etc.) ou par balayage ou aussi en utilisant directement des modèles prêts d'une plateforme en ligne, puis convertir ce modèle en fichier STL. Le prétraitement par un logiciel de tranchage (*Simplify 3D*, cura, etc.) représente la deuxième étape. Cette tâche est nécessaire afin de fixer la plupart des paramètres d'impression telle que la température de buse et de lit, la vitesse, l'orientation, le nombre de couches, etc. La troisième étape consiste à prendre le fichier en g-code du logiciel de tranchage vers l'imprimante à travers une carte SD ou par une clé USB ou encore par Bluetooth et à initialiser l'impression. Finalement, la dernière étape consiste à retirer la pièce de la plateforme et à éliminer les supports si nécessaires. En outre, le procédé d'impression EM dépend d'un grand nombre de paramètres, qui sont regroupés en trois catégories (Mazzanti et al., 2019), à savoir des paramètres liés à l'extrudeuse, des paramètres liés au processus et des paramètres liés à la structure (Tableau 1.4).

Le diamètre de filament et le diamètre de la buse appartiennent au premier groupe. La température de fusion, la température de lit (plateforme de construction) et la vitesse d'impression sont dans le deuxième groupe. La plupart des paramètres typiques appartiennent au troisième groupe, qui sont l'épaisseur de couche, l'orientation

d'impression (définie comme étant l'angle suivant lequel la pièce est imprimée), le vide (connu par 'raster gap') (Figure 1.14), l'angle de remplissage, la largeur de filament, et le motif de remplissage (Figure 1.15).

Tableau 1.4 Paramètres du procédé EM (Mazzanti et al., 2019)

Paramètres **Termes en anglais**	**Paramètres** **Termes en français**	**Description**
Nozzle diameter	Diamètre de buse	Diamètre de l'orifice de sortie matière
Filament diameter	Diamètre de filament	Diamètre de fil du matériau utilisé
Melting temperature	Température de fusion	Température de chauffage de la buse
Bed temperature	Température de lit	Température de chauffage de la plateforme
Printing speed	Vitesse d'impression	Vitesse de la déposition du matériau
Layer thikness	Épaisseur de couche	Épaisseur de la couche déposée par la buse
Infill density	Densité de remplissage	Pourcentage de remplissage
Number of layer	Nombre de couches	Nombre de couches déposées
Raster angle	Angle de remplissage	Angle entre le fil déposé et l'axe X
Air gap / raster gap	Espacement ou vide	Distance entre deux lignes parallèles dans la même couche
Raster width	Largeur de raster	Largeur de fil déposé
Patterning	Le motif de remplissage	Le type de motif de remplissage

Le filament est guidé par un système des rouleaux d'entrainement à partir de la bobine jusqu'à la sortie de la buse. Ce mécanisme est contrôlé par une carte électronique afin de maintenir un débit constant Q à la sortie de la buse et un diamètre d'orifice D. La vitesse de la sortie de la buse V_S est définie par l'équation [1.1].

$$V_S = \frac{4Q}{\pi D^2} \quad \textbf{[1.1]}$$

$$W = k \text{ x } D \quad \textbf{[1.2]}$$

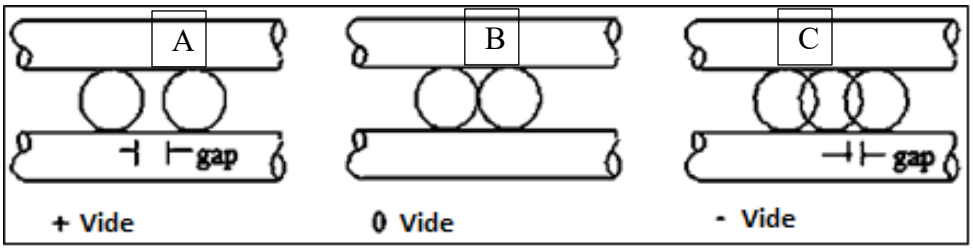


Figure 1.14 Espacement entre les lignes adjacentes (Vide) : (a) positif (b) nul (c) négatif (Rayegani et Onwubolu, 2014)

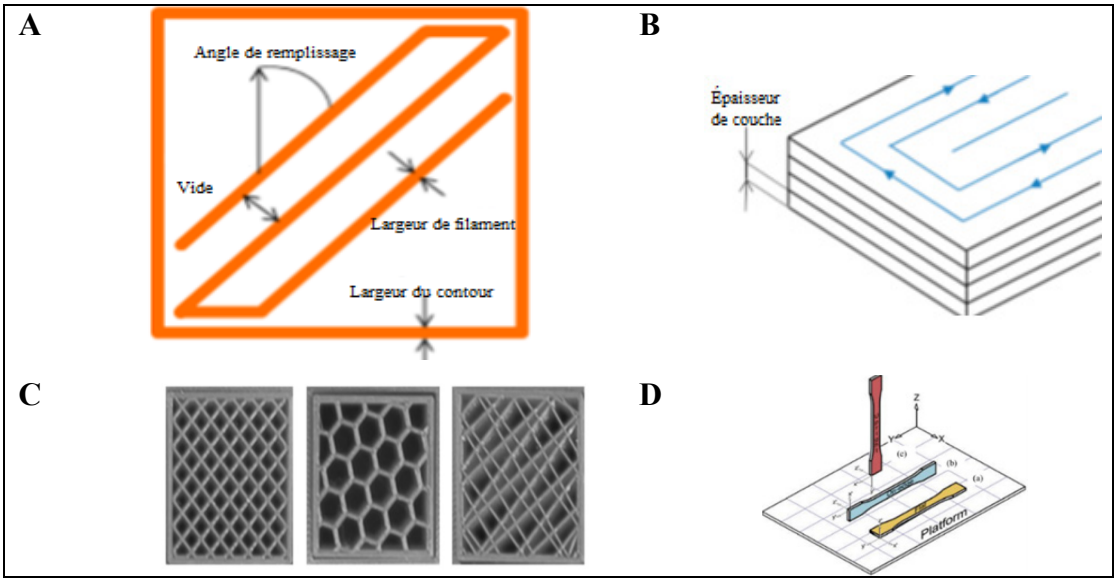


Figure 1.15 A-Paramètres du procédé EM, B-Épaisseur de couche, C- Motif de remplissage, D-Direction de construction (Mazzanti et al., 2019)

Le filament déposé sur le lit (Figure 1.16), est aussi connu sous le nom de trame, prend la même forme avec l'orifice de la buse au début. Mais après sa déposition sur la plateforme, ce filament s'étale et prend la forme oblongue. Cette forme dépend principalement de la viscosité de filament fondu ainsi que des énergies de surface (mécanique, thermique, etc.) entre le fil déposé et le lit (Turner et al., 2014). La largeur finale du filament déposé W [1.2] est définie comme un multiple du diamètre de la buse D avec un coefficient k compris généralement entre 1,2 et 1,5 (Agarwala et al., 1996).

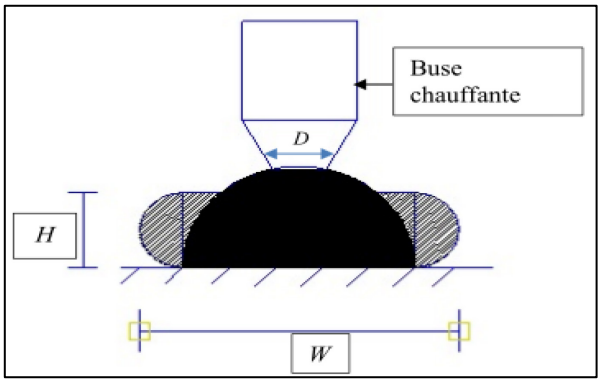


Figure 1.16 Représentation d'étalement de trame

La forme oblongue du filament est le résultat de l'espacement entre deux lignes déposées dans la même couche. De plus, cette forme affecte les propriétés mécaniques qui dépendent de la force de contact entre les filaments adjacents. La vitesse de déplacement de la tête est définie comme étant le quotient du débit sur la surface transversale de la trame [1.3].

$$V_{tête} = \frac{Q}{A} \qquad \textbf{[1.3]}$$

La surface transversale de la trame est définie par l'équation [1.4] comme suite :

$$A = (W - H) \text{ x } H + \pi \text{ x } (\frac{H}{2})^2 \qquad \textbf{[1.4]}$$

1.7.1. Facteurs de succès

Il existe plusieurs facteurs pour évaluer les performances ou les caractéristiques des pièces imprimées en 3D. Nous citons ci-après les principaux facteurs:

- Les propriétés mécaniques: la résistance à la traction ou à la flexion ou à la compression ou à l'impact, l'élongation et la rigidité des pièces présentent de principales propriétés recherchées dans de divers domaines et qui peuvent être influencée par les paramètres d'impression.
- La stabilité dimensionnelle: c'est un facteur très important qui affecte la précision des mesures des pièces imprimées.
- L'aspect visuel: la rugosité, la couleur et la brillance sont toutes des facteurs recherchés non seulement dans le domaine d'art, mais aussi bien dans d'autres domaines.
- La vitesse d'impression: ce facteur influe sur le temps d'impression et également sur la qualité des pièces imprimées.

1.7.2. Problèmes d'impression 3D

Les problèmes d'impression sont dus principalement à trois facteurs : le réglage de la machine, le réglage du logiciel et la conception de la pièce. Notamment, le choix des paramètres d'impression est une étape très importante qui affecte clairement la qualité du produit. En vue d'obtenir un meilleur rendu des pièces imprimées, il est nécessaire de connaître les problèmes qui peuvent survenir ainsi que les solutions à adopter. Le guide de dépannage de la qualité d'impression publiée par Simlify3D a présenté la plupart des défauts rencontrés dans la fabrication additive. Ses défauts sont susceptibles d'être parmi les causes de modification des propriétés mécaniques et physiques des pièces imprimées. Parmi les défauts les plus rencontrés, nous citons le gauchissement, la sous-extrusion, le sur extrusion.

1.7.2.1 Le gauchissement

Ce défaut (Figure 1.17) est caractérisé par la déformation des pièces, en particulier avec des plastiques à haute température tels que l'ABS, mais aussi avec autres matériaux dans certaines conditions.

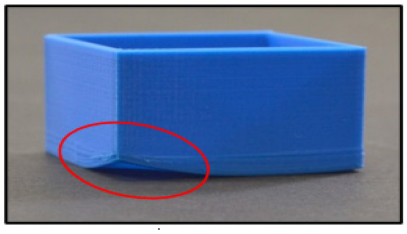


Figure 1.17 Défaut de gauchissement (Simplify 3D, 2020)

Ce problème est considéré comme le plus difficile à résoudre, mais il existe plusieurs suggestions utiles qui permettent de surmonter ce défaut tel que l'utilisation d'un lit chauffé, la désactivation de refroidissement du ventilateur et l'utilisation d'une enceinte chauffée.

1.7.2.2 La sous-extrusion et la sur-extrusion

Le problème de sous-extrusion (Figure 1.18 a) se fait principalement lorsque l'imprimante 3D extrude une quantité insuffisante de matière. Ce phénomène provoque la création des espaces et des vides entre les couches. Ce défaut se trouve souvent dans les pièces imprimées. Il existe à cette fin plusieurs suggestions, élaborées par des experts et des sociétés spécialisées dans ce domaine, pour surmonter ce problème. Parmi ces solutions, nous citons l'augmentation du multiplicateur d'extrusion et l'augmentation de la température d'impression. Au contraire de la sous-extrusion, la sur-extrusion (b) se fait lorsqu'il y a un excès de matière extrudé par la buse. Pour corriger ce problème, il faut diminuer le multiplicateur d'extrusion. Dans le fond, ces défauts sont très fréquents parce que la plupart des imprimantes ne sont pas équipées d'un système de contrôle d'extrudât.

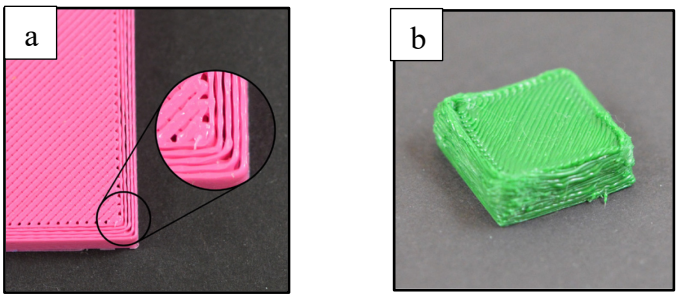


Figure 1.18 a) Sous-extrusion b) Sur-extrusion (Simplify 3D, 2020)

1.7.3. Matériaux d'impression 3D

Les plastiques sont généralement les matériaux les plus utilisés dans le procédé EM. En effet, on trouve les deux thermoplastiques l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et l'acide poly lactique (PLA) en tête de la pyramide des matériaux les plus répandus dans le secteur de la fabrication additive. Grâce à leurs différentes caractéristiques telles que la basse température de transformation et la viscosité appropriée à l'état fondu, ces deux polymères sont souvent présents dans la plupart des recherches réalisées. En outre, il existe d'autres plastiques qui sont davantage utilisés dans ce domaine tel que le PET, le PETG, le nylon, le TPU et le PC. Selon la littérature et en se basant sur plusieurs critères (économique, écologique et mécanique), le PLA est considéré comme le plastique le plus répandu dans le domaine de l'impression 3D. Par conséquent, il est considéré comme un matériau d'impression par excellence. L'acide polylactique (PLA) est un polymère biodégradable produite à partir des ressources renouvelables (PENU et Marion, 2017). Ce matériau est totalement biosourcé obtenu par une transformation de l'acide lactique à travers la fermentation de sucres issue généralement de l'amidon de maïs, cannes à sucre, betteraves, etc. Ils existent deux méthodes de synthèse utilisées pour la production du PLA : la polymérisation et la polycondensation. Ainsi, deux monomères sont utilisés là-dessus : l'acide (L)-lactique (LLA) et l'acide (D)-lactique (DLA) (Figure 1.19).

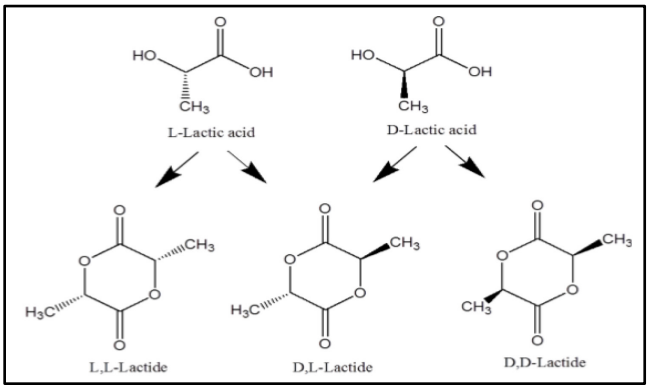


Figure 1.19 La composition chimique du PLA

Le PLA est un matériau très propre et non toxique. De ce fait, il fortement utilisés dans les emballages alimentaires. De plus, sa rigidité élevée permet de diminuer les épaisseurs des produits dans certaines applications. Ce polymère a aussi une bonne stabilité dimensionnelle ainsi qu'une parfaite imperméabilité à l'eau. Le Tableau 1.5 présente une comparaison de quelques caractéristiques spécifiques entre le PLA et des autres matériaux d'impression 3D.

Quant aux propriétés mécaniques, le PLA possède le plus grand module de Young avec 3,4 GPa ainsi qu'une bonne résistance en traction à la rupture avec 53 MPa. Il a aussi une faible température de transition vitreuse entre 55 et 63 °C et une basse température de fléchissement sous charge égale à 51 °C. Cependant, cette faible Tg rend le PLA plus recommandé pour l'impression par le procédé EM. Ces caractéristiques varient selon le type de PLA.

Aujourd'hui, il est possible d'imprimer n'importe quels matériaux avec les procédés présentés précédemment. Commençant par les plastiques, les métaux et les matériaux d'origine minérale (les céramiques, le sable, le bois et la pierre) et même les matériaux organiques (cire, tissus biologiques, matières alimentaires) et les composites. Ainsi, l'impression multimatériaux est devenue maintenant possible.

Tableau 1.5 Caractéristique des plastiques d'impression 3D (Stratasys, 2020)

	PLA	**ABS**	**PC/ABS**	**PPSF**	**PEI**
T_g (°C)	55-63	108	125	230	215
Résistance en traction à la rupture (MPa)	53	32	41	55	81
Module de Young (GPa)	3,4	2,23	1,96	2,1	2,77
Allongement à la rupture (%)	6	7	6	3	3,3
Résistance à l'impact ($J.m^{-1}$)	13	128	196	58,7	41
Température de fléchissement sous charge(°C)	51	82	110	189	216

ABS : acrylonitrile butadiène styrène ; PC/ABS : alliage polycarbonate/ABS ; PPSF : polyphénilsulfone ; PEI : polyétherimide.

1.8. Comparaison du procédé EM avec autres méthodes de fabrication

Le procédé EM est défini comme un procédé de mise en forme des matières plastiques. Il devra avoir des caractéristiques comparables avec les autres méthodes de fabrication. Dans ce cadre, plusieurs études ont été faites en se basant sur la comparaison des caractéristiques mécaniques des pièces imprimées par EM avec celles par moulage d'injection ou de compression. Eunseob et al. (2016) ont réalisé une comparaison des propriétés mécaniques entre des échantillons imprimés par EM et d'autres par injection de l'ABS P400 dans des conditions environnementales bien déterminées (température et humidité). La Figure 1.20 montre l'allure de contrainte-déformation des pièces obtenues par injection en noir ainsi que des pièces imprimées suivant trois directions.

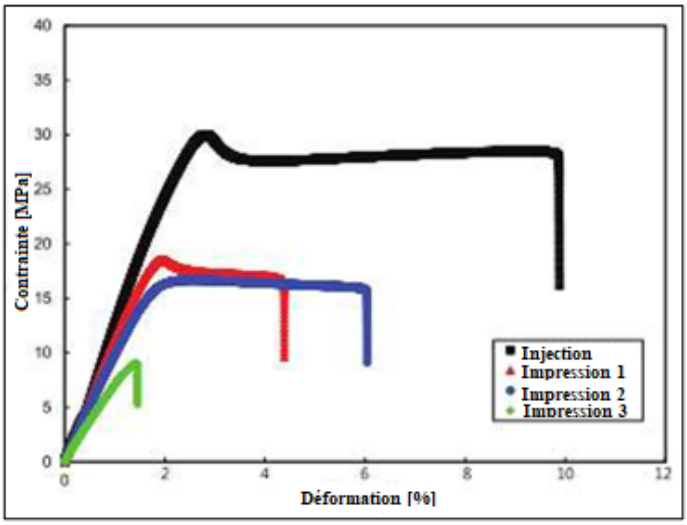


Figure 1.20 Courbe contrainte-déformation (Kim et al., 2016)

La résistance en traction varie selon les paramètres d'impression. Elle atteint entre 26% et 56% de la valeur de celle par injection qui est égale à 32,6 MPa. Aussi, le module de Young varie entre 55% et 70% en comparaison à celui par injection (1,53 GPa). Concernant le taux d'absorption d'humidité, les pièces imprimées par EM montrent des taux plus élevés par rapport aux pièces moulées par injection. Ils ont conclu que cela est dû probablement à la présence de porosité dans les pièces imprimées. Cet effet est aussi démontré par Tekinalp et al. (2014). Ils ont étudié le profil de rupture des pièces imprimées par EM observée par un microscope électronique à balayage. Ce profil montre la présence des petits creux de vides dans la surface de rupture. Ces chercheurs ont aussi comparé les propriétés de traction entre des pièces imprimées par EM et des pièces moulées par compression d'ABS renforcé de 10% de fibres carbone. Cette étude a montré que le module de Young et la résistance en traction des échantillons imprimés sont supérieurs à celles par compression. Ces résultats s'expliquent par la meilleure orientation des fibres par extrusion qui sont parallèles à l'axe d'application de charge. À cause des défauts engendrés par l'extrusion tels que la porosité, l'obtention des propriétés mécaniques par impression EM équivalent à celle par moulage est très difficile. Toutefois, une étude d'optimisation a mené afin d'avoir

des paramètres optimaux capables de donner des caractéristiques proches à celles des pièces obtenues par injection.

1.9. Optimisation de paramètres du procédé EM

1.9.1 Revue des travaux de recherches sur l'optimisation des paramètres du procédé EM

Aujourd'hui, en comparant avec le volume important des publications scientifiques sur l'optimisation des paramètres du procédé EM des matériaux en plastique pure. L'impression 3D des composites à fibres de bois est rarement décrite dans la littérature. Le Tableau 1.6 présente une revue des travaux de recherches sur l'optimisation des paramètres d'EM des matériaux composites à base de fibre naturelle.

1.9.2 Effet de la température d'impression

Guessasma et al. (2019a) ont étudié l'effet de la température d'impression sur la microstructure et la performance mécanique du filament commercial à base de bois (30% de fibres de bois et 70% de PLA de la société Colorfab) avec la technique EM en utilisant des approches expérimentales et numériques. Ils n'ont varié que la température d'impression. Cependant, les autres paramètres sont constants tels que le diamètre de la buse à 0,4 mm, la température de lit à 25 °C, l'orientation des trames à -45 degrés, l'épaisseur de la couche à 0,2 mm, la densité de remplissage à 100%, etc. Ils ont trouvé que le filament PLA/fibre de bois est imprimable dans une large gamme de température entre 210 °C et 250 °C, mais l'amélioration des performances mécaniques de traction est obtenue lorsque la température d'impression est augmentée de 210 °C à 230 °C ainsi que le choix optimal de la température d'impression est 220 °C.

Tableau 1.6 Revue des travaux académiques sur l'optimisation des paramètres du procédé EM

Matériaux	Paramètres à étudier	Effets	Références
Composite PLA/Farine de bois	-Épaisseur de la couche (0,05, 0,1, 0,2 et 0,3 mm)	-Résistance à la traction -Résistance à la flexion -Absorption d'eau	(Ayrilmis et al., 2019)
Composite PLA – PHA/Fibre de bois	-Température d'impression	-Résistance à la traction -Microstructure	(Guessasma et al., 2019a)
Composite PLA-Hemp (chanvre)	-Température d'impression	-Résistance à la traction -Microstructure	(Guessasma et al., 2019b)
Composite PLA/Fibre de bois (WFRPC)	-Température d'impression	-Résistance à la traction -Résistance à la flexion -Rugosité de surface -Absorption d'eau	(Yang, 2018)
Composite PLA/Farine de bois	-3 Humidités relatives (33, 65 et 87%) -5 différents pourcentages de fibre (10, 20, 30, 40 et 50%)	-Teneur en humidité -Gonflement -Résistance à la flexion	(Kariz et al., 2018)
Composite PLA/Farine de bois	-Épaisseur de la couche (0,05; 0,1; 0,2 et 0,3 mm)	-Rugosité et mouillabilité	(Ayrilmis, 2018)

En outre, Guessasma et al. (2019b) ont étudié aussi avec le même procédé EM le rôle des microstructures des pièces imprimées en filament commercial PLA/HEMP (chanvre) sur les performances mécaniques. Ils ont travaillé aussi avec le même concept, seulement ils ont varié la température d'impression sur cinq niveaux à partir de 210 °C jusqu'à 255 °C. Ils ont trouvé que l'imprimabilité de ce matériau est possible entre 210 °C et 240 °C. De plus, pour les basses températures, il y avait une forte perte des performances mécaniques ainsi qu'une faible perte pour les hautes températures à cause de la dégradation de fibre.

Yang (2018) a étudié l'effet de la température d'extrusion sur les propriétés physico-mécaniques du composite d'acide polylactique renforcée par des fibres (WFRPC) en utilisant le procédé EM. Il a trouvé que le composite n'était pas significativement influencé par la température d'extrusion, alors que la densité et la différence de couleur ont augmenté avec l'élévation de la température. En outre, les propriétés de traction et de flexion du matériau imprimé ont diminué lorsque la température d'extrusion était plus élevée. De plus, le microscope électronique à balayage (MEB) a montré qu'à une température d'extrusion plus élevée, il y avait une meilleure compatibilité aux interfaces fibre/PLA et une bonne adhérence entre les segments de filament extrudé sont notées.

1.9.3 Effet de l'épaisseur de la couche

Ayrilmis et al. (2019) ont étudié l'effet de l'épaisseur de la couche d'impression sur l'absorption d'eau et les propriétés mécaniques du composite bois / PLA imprimé en 3D (30% de farine du bois et 70% de PLA). L'épaisseur de la couche a été variée sur quatre niveaux : 0,05 mm, 0,1 mm, 0,2 mm et 0,3 mm. Toutefois, les autres paramètres sont fixes tels que les températures d'impression et de lit à 220 °C et 80 °C respectivement, l'orientation de remplissage à 0° ainsi que les diamètres de filament et de la buse à 1,75 mm et 0,4 mm respectivement. Cinq échantillons pour chaque épaisseur de couche sont fabriqués et testés en traction, en flexion et en absorption

d’eau pendant 28 jours. Ils ont trouvé que l’absorption d’eau augmente avec l’augmentation de l’épaisseur de la couche. En outre, les propriétés de traction et de flexion sont considérablement améliorées avec la diminution de l'épaisseur de la couche. Les auteurs ont conclu que ceci est dû à l’augmentation du vide (air gap) entre les filaments déposés et aussi à l’élévation de la porosité ainsi que le critère hydrophile du bois.

En outre, Ayrilmis (2018) a étudié aussi l’effet de l'épaisseur de la couche d'impression sur la rugosité et la mouillabilité de la surface des pièces imprimées en filament farine de bois/PLA. Il a utilisé les mêmes paramètres fixes cités précédemment avec la variation de l’épaisseur de la couche sur quatre niveaux : 0,05 mm, 0,1 mm, 0,2 mm et 0,3 mm. Dix échantillons pour chaque épaisseur de couche sont fabriqués et testés en surface. L’analyse de variance ANOVA a été effectuée sur les résultats pour évaluer l'effet de l'épaisseur de la couche sur la rugosité de la surface et la mouillabilité des échantillons imprimés en 3D. Ces résultats ont montré que la rugosité de la surface des éprouvettes est améliorée clairement avec la diminution des couches tandis que la mouillabilité augmente de manière significative avec l'augmentation de l’épaisseur de la couche. Ceci est dû à l’augmentation du nombre des microspores à la surface. Finalement, l'épaisseur optimale qui a été choisie afin d’imprimer des pièces en bois-PLA est égale à 0,2 mm. Ce choix se base principalement sur des critères économiques tels que la réduction du temps et du coût d’impression.

1.9.4 Effet de la direction de fabrication et de l’orientation de remplissage

Liu et al. (2019) ont étudié l’effet de la direction de fabrication et de l’orientation de remplissage sur les caractéristiques mécaniques, y compris les propriétés de traction et de flexion des échantillons imprimés par extrusion de matière. Ils ont travaillé sur différents types de fibres: bois, céramique, aluminium, cuivre et carbone à base de l’acide polylactique PLA. La direction de fabrication et l’orientation de remplissage ont été modifiées respectivement sur trois et deux niveaux: sur le bord, à plat, vertical

et 0/90 degrés, +45/-45 degrés, respectivement. Cependant, les autres paramètres sont maintenus fixes tels que la température d'impression et de lit à 200 °C et 65 °C, le diamètre de la buse et de filament à 0,4 mm et 1,75 mm, l'épaisseur de la couche à 0,3mm, la densité de remplissage à 100% et la vitesse d'impression à 80 mm/min. Les résultats montrent que les meilleures propriétés de traction et de flexion pour tous les matériaux sont obtenues lorsque la direction de chargement externe est parallèle aux orientations de construction et de remplissage des filaments imprimés longitudinalement. Citons par exemple, le cas dans les orientations plates et sur le bord ainsi que l'orientation de remplissage +45/-45 degrés. En revanche, la direction verticale montre des mauvaises caractéristiques mécaniques pour tous les échantillons ainsi que des problèmes d'impression pour le bois-PLA. Par rapport au PLA pur, sauf pour le module de flexion qui a augmenté avec l'ajout de la fibre du bois suivant l'orientation 0/90 degrés et la construction sur le bord. Cependant, les autres propriétés sont maintenues constantes ou ont été légèrement réduites.

1.9.5 Effet de l'humidité

Kariz et al. (2018) ont travaillé sur l'effet de l'humidité des échantillons imprimés en bois/PLA. Six pourcentages de fibres ont été analysés 0%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50% dans trois climats différents: sec (RH=33%), standard (RH=65%) et humide (RH=87%). En revanche, un tamisage des fibres du bois a été fait et seules les particules ayant une taille inférieure à 0,237 mm ont été utilisées. De plus, tous les paramètres d'impression sont maintenus fixes puisqu'il ne s'agit pas d'un travail d'optimisation. Quatre éprouvettes de chaque combinaison ont été fabriquées et testées au gonflement, à la flexion par trois points et au degré d'humidité. Les résultats ont montré que la teneur en humidité des éprouvettes augmente avec la teneur en bois dans tous les climats. Avec une teneur en bois plus élevée, le matériau présente un gonflement plus long en raison de l'absorption d'humidité. Ils ont conclu que cette caractéristique négative du matériau peut être bénéfique pour former des supports d'impression 4D afin de concevoir des produits qui changent en fonction du climat.

1.10. Propriétés des composites renforcés de lignine: effet de la teneur des fibres

Le pourcentage de fibres est l'un des paramètres clés dans la production des CBP. Pour cela, il existe une large littérature qui décrit l'effet de la teneur de lignine dans les CBP. En ajoutant de la lignine, les biocomposites présentent une bonne fluidité. Gordobil et al. (2014) ont montré qu'une teneur en lignine supérieure à 10% avec ou sans modification chimique entraine une diminution des propriétés mécaniques du composite. Ceci est expliqué par la diminution de la surface d'interaction entre les fibres et la matrice avec l'augmentation de la teneur de lignine. Cependant, cette mauvaise interaction affecte négativement le transfert des contraintes entre les fibres et la matrice (Wasti et al., 2021). De plus, le pourcentage de fibres affecte aussi les propriétés thermiques des composites. La lignine joue le rôle d'un agent de nucléation qui favorise la cristallisation du composite (Mimini et al., 2019). C'est pourquoi l'augmentation de la teneur en fibres engendre une cristallinité élevée. Par ailleurs, d'autres études ont montré que la stabilité thermique des composites pourrait fortement affecter par le pourcentage de lignine (Wang et al., 2018). En augmentant la teneur en fibres, la température de début de dégradation du composite diminue tandis que la masse résiduelle augmente. Ceci est expliqué par la stabilité thermique de la lignine (Nair et Yan. 2015). À un teneur de lignine égale à 25% , le filament est devient très fragile et non enroulable et donc difficile à imprimer (Wasti et al., 2021).

1.11. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les propriétés des biocomposites fabriqués par extrusion de matière dépendent fortement des paramètres d'impression choisis. Cependant, un choix approprié de paramètres doit être fait afin d'avoir de meilleures caractéristiques.

CHAPITRE II - MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Introduction

Ce chapitre présente tout le matériel utilisé dans cette étude ainsi que la méthodologie suivie et les tests de caractérisation réalisés.

2.2 Approches expérimentales

Les étapes méthodologiques suivies dans cette étude sont illustrées comme suit (Figure 2.1):

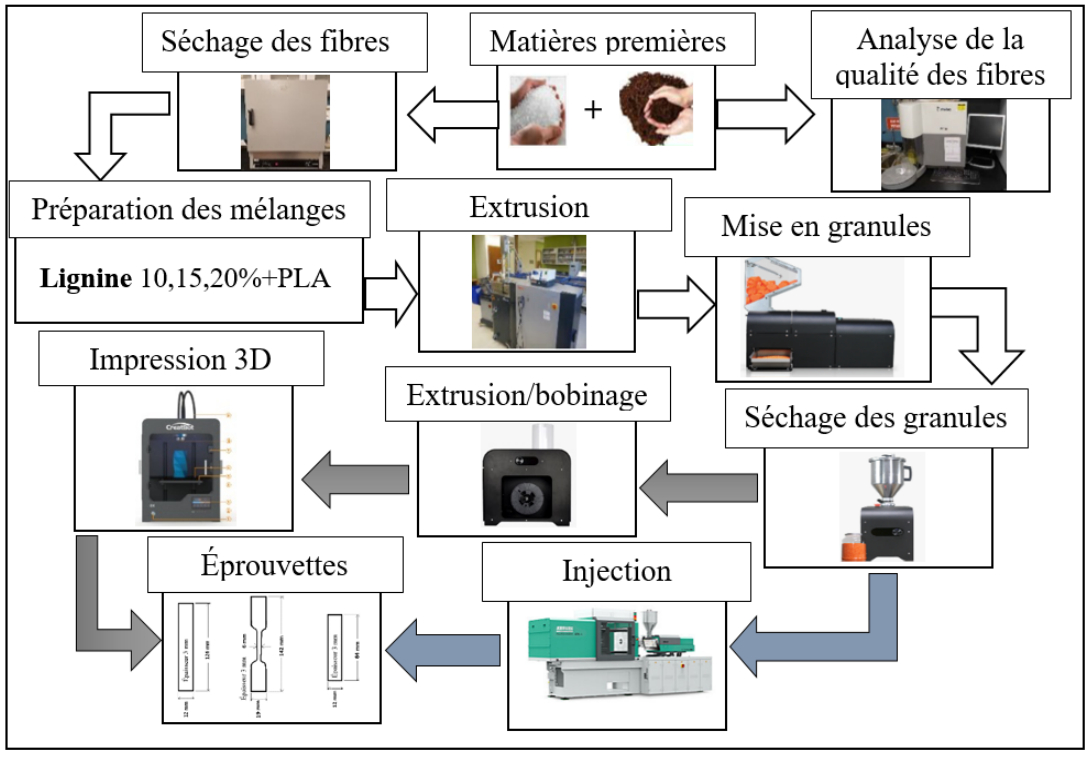


Figure 2.1 Méthodologie

2.2.1 Matières premières

-PLA: L'acide polylactique utilisé dans cette étude est sous forme de granulés fournis par la société NatureWorks sous le nom commercial PLA Ingeo 3D850. Ce type de PLA est développé pour l'impression 3D. Il présente de meilleures caractéristiques mécaniques et thermiques en comparaison aux autres PLA. Sa densité est égale à 1,24 g/cm^3. Son indice de fluidité est entre 7 et 9 g/10 min.
-Lignine: La lignosulfonate d'ammonium est fournie par la société Borregaard sous forme de poudre.

Avant de procéder à l'extrusion, les fibres ont été séchées 24 h sous une température égale à 80 °C jusqu'à une humidité inférieure à 1% à l'aide d'un four électrique.

2.2.2 Préparation des granules

Deux types de matériaux ont été mélangés à l'aide d'une extrudeuse bi-vis corotative de type Thermo-Scientific, Massachusetts, États-Unis (Figure 2.2) soient: le PLA pure ainsi qu'un mélange du PLA et lignine (10%, 15% et 20%).



Figure 2.2 Extrudeuse bi-vis/co-rotative (Thermo-Scientific)

Pendant ce procédé, la température a été réglée dans une plage de 150 °C à 190 °C ainsi que la vitesse de rotation de la vis à 50 tr/min. Le diamètre des filaments était de 3 mm. Vingt formulations ont été préparées pour l'impression ainsi que quatre autres pour l'injection. Étant donné que 1 Kg de filament a été préparé par formulation. La mise en granules a été effectuée à travers un broyeur SHR3D IT de la société 3Devo, Utrecht, Les Pays-Bas. En séchant les granules avant l'extrusion, cela peut diminuer l'humidité et améliorer les caractéristiques des filaments. À cette fin, un séchoir à air de type AIRID a été utilisé pour tous les mélanges (Figure 2.3). Chaque matériau a été séché pendant 12 h sous une température de 80 °C et avec une vitesse de mixage égale à 12 tr/min.

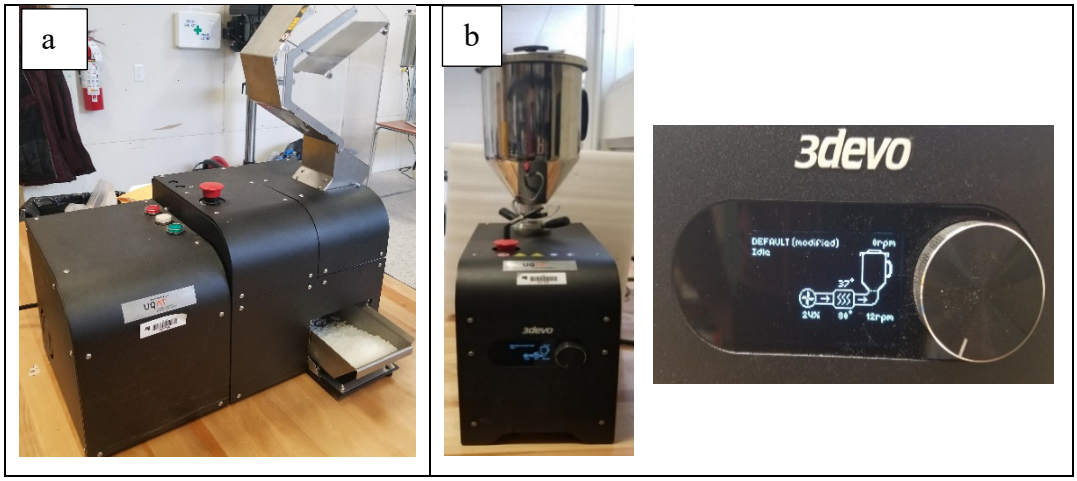


Figure 2.3 a) Broyeur SHR3D IT b) Séchoir à air AIRID

2.2.3 Préparation des filaments

Par la suite, une deuxième extrusion a été faite à l'aide d'une extrudeuse 3Devo, Utrecht, Les Pays-Bas, spécialisée dans la fabrication des filaments d'impression 3D. Cette étape permet d'améliorer l'homogénéisation entre les deux matériaux et d'atteindre à un diamètre de filament constant égal à 1,75 mm. Le processus d'extrusion est schématisé sur la Figure 2.4 : les granules de composites sont placés dans une trémie qui alimente l'extrudeuse. Cette dernière est équipée de quatre zones

de chauffages. La masse de matière fondue traverse une filière de diamètre 4 mm refroidie par un système de ventilation maintenue à une vitesse égale à 19%. En sortant de la filière, deux roues d'extraction stabilisent le diamètre de filament à 1,75 mm en contrôlant cette valeur à l'aide d'un capteur optique. Les filaments sont stockés dans une bobine qui tourne à une vitesse automatique. La vitesse de rotation de la vis a été réglée à 5 tr/min tandis que la température a été maintenue entre 160 °C et 185 °C.

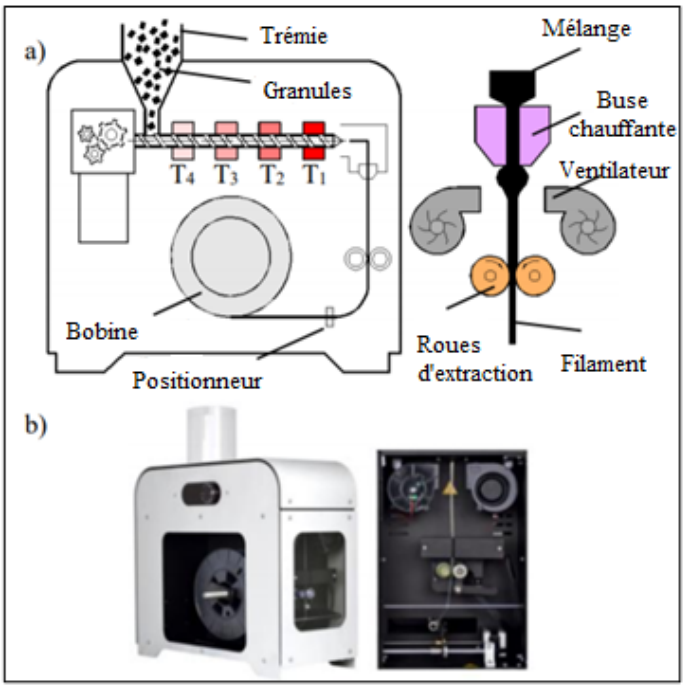


Figure 2.4 a) Processus d'extrusion b) extrudeuse 3Devo (Filament Maker) (Stanciu et al., 2018)

2.2.4 Mise en forme des composites par impression 3D

Le processus d'impression 3D commence tout d'abord par la conception des géométries d'éprouvettes. Cette étape de modélisation est faite à l'aide d'un logiciel de conception assistée par ordinateur appelé SolidWorks dont les dimensions sont fixées selon la norme ASTM présentée dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Dimensions des éprouvettes selon la norme ASTM

Essais	Normes	Répétitions	Dimensions d'éprouvette (mm)			
			Longueur	Largeur	Épaisseur	Diamètre
Traction simple	ASTM D 638	5	165	19	3,2	-
Flexion en 3 points	ASTM D 790	5	127	12,7	3,2	-
Impact	ASTM D 4812	10	64	12,7	3,2	-
Immersion dans l'eau	ASTM D 570	3	-	-	3,2	50,8

Le modèle 3D est exporté au format STL sous forme d'un maillage qui détermine le volume de l'objet à imprimer. Ensuite, ce fichier STL est traité à travers un logiciel de tranchage numérique appelé *Simplify* 3D. Ce dernier permet de découper l'objet 3D, de définir les paramètres d'impression tels que l'épaisseur des couches, la densité de remplissage, les températures, la vitesse d'impression, etc. pour fournir finalement ces informations dans un programme G-code (Figure 2.5) qui va être transféré à l'imprimante à l'aide d'une carte mémoire.

Une imprimante 3D de type DX Plus fabriqué par la société CreatBot, Zhengzhou City, Chine (Figure 2.6), a été utilisée dans cette étude. Elle est équipée d'une tête à triple extrudeuse assurant les déplacements dans les axes X et Y ainsi qu'un lit chauffant permettant le déplacement dans l'axe Z. Le Tableau 2.2 présente les principales caractéristiques techniques de cette machine.

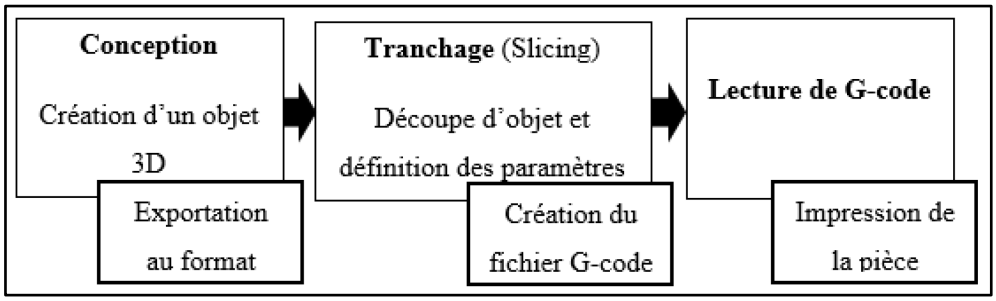


Figure 2.5 Processus d'impression 3D du procédé EM

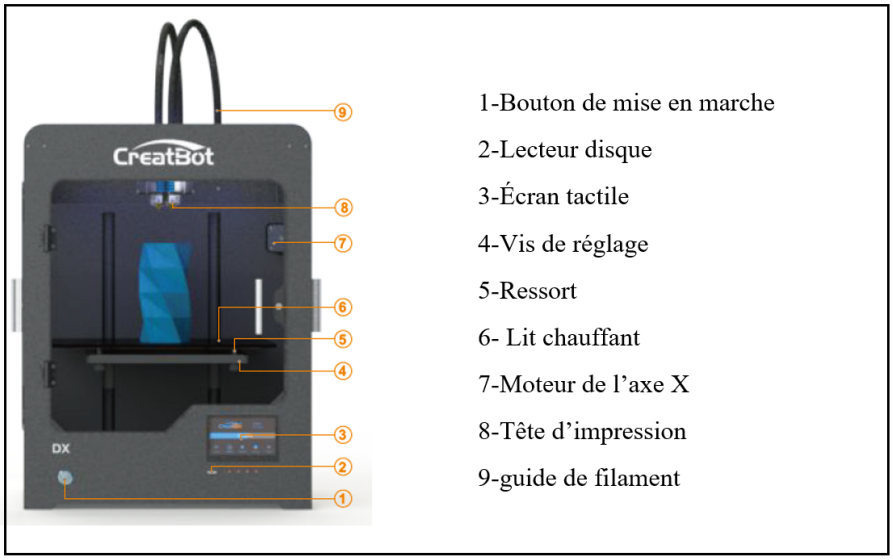


Figure 2.6 Imprimante 3D CreatBot

2.2.5 Paramètres d'impression 3D

Le Tableau 2.3 présente les paramètres d'impression 3D qui ont été maintenus constants tout au long de cette étude. Le choix de ces paramètres de fabrication est basé principalement sur des études antérieures d'optimisation. En effet, une vitesse d'impression de 60 mm/s et une hauteur de couche de 0,35 mm qui représente la moitié du diamètre de la buse permettrait de réduire l'espacement entre les lignes de filament adjacentes des couches successives. La vitesse de déplacement est égale à la vitesse d'impression pour obtenir un dépôt de matière stable et continue. La température de lit

est maintenue à 60 °C, mais celle de la première couche est fixée à 65 °C pour favoriser une meilleure adhésion au début. Pour obtenir finalement une pièce pleine, la densité de remplissage a été maintenue à 100%.

Tableau 2.2 Caractéristique technique de l'imprimante

Spécifications techniques	Valeurs
Température maximale de la buse	260 ℃
Température maximale du lit	100 ℃
Volume de construction	300*250*520 mm
Résolution	0,005 mm
Diamètre de la buse	0,4 mm （0,3 0,5 0,6 0,8 1,0 mm）
Vitesse maximale d'impression	200 mm/s
Précision de positionnement XY	12,7 μm
Précision de positionnement Z	12,7 μm
Compatibilité des filaments	PLA, ABS, fibre de carbone, bois, PTEG, etc.

Tableau 2.3 Paramètres d'impression constantes

Paramètres	Valeurs
Vitesse d'impression	60 mm/s
Hauteur de la couche	0,35 mm
Température de lit	60 °C
Densité de remplissage	100%

Dans cette étude, seulement deux paramètres ont été modifiés : la température d'impression sur trois niveaux 210 °C, 220 °C et 230 °C et l'angle de remplissage sur deux niveaux +45/-45 degrés et 0/90 degrés (Tableau 2.4).

Dans cette optique, vingt formulations ont été préparées afin d'étudier l'effet de la température d'impression, le pourcentage de charges et l'angle de remplissage sur les propriétés des biocomposites. Le Tableau 2.5 présente la totalité des formulations et des paramètres étudiés.

Tableau 2.4 Les angles de remplissage étudiés

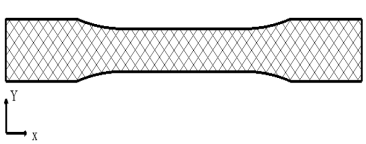
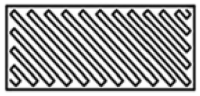
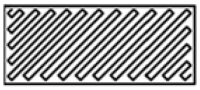
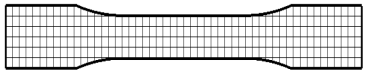
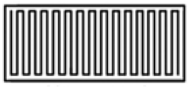
	Structure d'échantillon	Couche 1	Couche 2
A [45/-45 °]			
B [0/90 °]			

Tableau 2.5 Formulations

	Charge (%)	Polymère (%)	Température d'impression (°C)	Angle de remplissage (Degrés)
Témoin1	-	100	220	+45/-45
Témoin2	-	100	220	0/90
Famille 1	10	90	210, 220, 230	+45/-45
	15	85	210, 220, 230	+45/-45
	20	80	210, 220, 230	+45/-45
Famille 2	10	90	210, 220 ,230	0/90
	15	85	210, 220, 230	0/90
	20	80	210, 220, 230	0/90

2.2.6 Mise en forme des composites par injection

Dans le but de faire une comparaison avec l'impression 3D, quatre autres formulations ont été également moulées par injection, soient avec 0%,10%,15% et 20% de teneur de charges. Pour ce fait, une presse d'injection de type Arburg 370A (600 kN) a été utilisée. Toutes ces formulations ont été injectées à une température égale à 190 °C et avec une vitesse de rotation de vis égale à 140 RPM. Le Tableau 2.6 résume les principaux paramètres d'injection utilisés dans cette étude.

Tableau 2.6 Paramètres d'injection

Paramètres	**Valeurs**
Température de moule (°C)	25
Pression d'injection (bar)	1485
Vitesse d'injection (cm^3/s)	15
Pression de maintien (bar)	800
Temps de maintien (s)	11
Temps de refroidissement (s)	25

2.2.7 Caractérisations des fibres, polymères et composites

2.2.7.1 Caractérisations des fibres

Un analyseur de la qualité de la fibre de type Kajaani FS3001M de la compagnie Metso, Kajaani, Finlande est utilisé pour la caractérisation morphologique des fibres. Selon la norme TAPPI 271, cette méthode permet de déterminer principalement la longueur L_n et le diamètre W_n des fibres. Le Tableau 2.7 présente les caractéristiques morphologiques des fibres.

Tableau 2.7 Caractéristique morphologique des fibres

Type de matériaux	L_n(µm)	D_n(µm)	L_n / D_n
Lignine (ligniosulfonate d'ammonium)	150	21,85	6,8

2.2.7.2 Propriétés thermiques

Lors de la mise en forme des composites bois-polymères, ces matériaux sont soumis à des multiples contraintes thermiques. C'est pourquoi il est nécessaire d'étudier les effets de la température durant toute la durée du traitement. Ces informations sont obtenues à l'aide des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de thermogravimétriques (TGA).

a) Analyse thermogravimétrique (TGA)

Une analyse thermogravimétrique a été faite à travers un analyseur Q50 fabriqué par la société TA Instruments, New Castle, États-Unis (Figure 2.7). Cette machine est contrôlée par le logiciel TA Analysis. La technique permet de déterminer les propriétés thermiques du matériau telles que la stabilité thermique, la température de dégradation et le taux de résidus. Cependant, cette méthode consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température dans une atmosphère inerte avec la présence d'azote. La masse de chaque échantillon à mesurer est comprise entre 8 et 15 mg. Cette étude a été effectuée dans une plage de température entre 30 °C et 600 °C avec un taux de chauffage constant de 10 °C/min.

b) Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Une analyse calorimétrique différentielle a été effectuée à l'aide d'une machine DSC de type Q20 fabriquée par la société TA Instrument, New Castle, États-Unis (Figure 2.8). Elle est contrôlée aussi par un logiciel TA Analysis. Cette technique permet

d'assurer la caractérisation thermique et physique des matériaux tels que la détermination de la cristallisation, la fusion et la transition vitreuse. Dans cette étude, l'analyse est exécutée dans une plage de température entre -40 °C et 210 °C d'un échantillon de masse 13mg avec une vitesse de 10 °C/min. La température de cristallisation (Tc) et leur enthalpie (Δ Hc) ont été déterminées à partir des thermogrammes obtenus lors du deuxième refroidissement alors que la température de fusion (Tf) et leur enthalpie (Δ Hf) ont été déterminées à partir des thermogrammes obtenus pendant le deuxième chauffage. Le degré de cristallinité absolue de PLA pure et de chaque mélange a été calculé à partir de la formule 2.1.

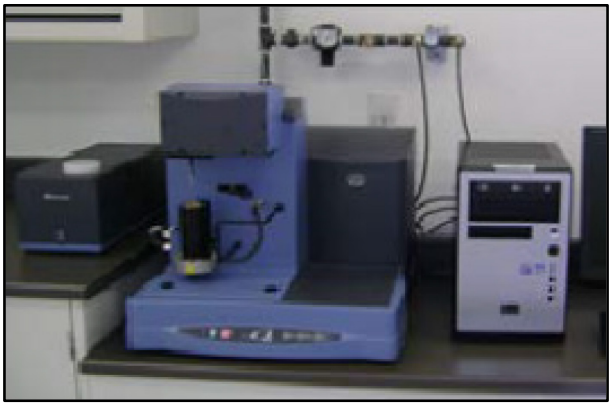


Figure 2.7 Analyseur thermogravimétrique de type Q50



Figure 2.8 Calorimètre à balayage différentiel de type Q20

$$\chi_{c=}\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}\ \frac{100}{W} \quad \textbf{[2.1]}$$

Où, ΔHf est l'enthalpie de fusion, ΔH^0f est l'enthalpie de fusion du PLA 100% cristallin (93,7 J/g) et W est la fraction massique du PLA dans le composite (Prapruddivongs et Sombatsompop, 2012).

2.2.7.3 Propriétés mécaniques

Une propriété mécanique est une propriété caractéristique d'un matériau qui définit son comportement lorsqu'il est soumis à des contraintes. Dans le cadre de notre projet, les performances mécaniques sont étudiées à travers différents essais telles que la traction, la flexion et l'impact.

a) Essais de traction

Les éprouvettes de traction sont imprimées selon la norme ASTM D638 dont les dimensions sont indiquées dans le Tableau 2.2. Cinq échantillons de chaque formulation sont étudiés. À l'aide d'une presse à essais universels Zwick Rowell RN20, Ulm, Allemagne de capacité 20 kN (Figure 2.9), ces éprouvettes ont été testées en traction. Cet essai permet de déterminer plusieurs caractéristiques mécaniques tels que le module d'élasticité MOE_T en GPa (Eq. 2.2), la résistance maximale à la traction σ_T en MPa (Eq. 2.3), et l'allongement à la rupture ε_{RT} en % (Eq. 2.4).

$$MOE_T = \frac{F_p.L_0}{bh\Delta L} \quad \textbf{[2.2]}$$

$$\sigma_T = \frac{F_m}{bh} \quad \textbf{[2.3]}$$

$$\varepsilon_{RT} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \textbf{[2.4]}$$

Où :

Fp: Force (N); •Fm: Force maximale (N); h : Épaisseur l'éprouvette (mm); b: Largeur de l'éprouvette (mm); Lo: Longueur initiale (mm) ; ΔL: Allongement L_0-L (mm)

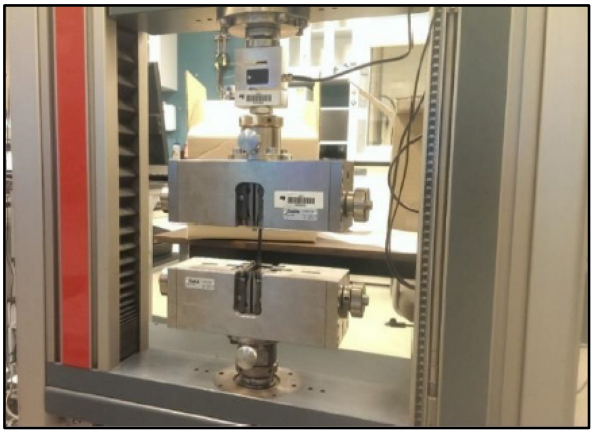


Figure 2.9 Dispositifs de traction (Zwick Rowell RN20)

b) Essai de flexion

L'essai de flexion en trois points a été effectué à l'aide d'une presse à essais universels Zwick Rowell RN20, Ulm, Allemagne de capacité 20 kN (Figure 2.10) adaptés à travers un dispositif spécial pour cet essai. Aussi selon la norme ASTM D670, cinq éprouvettes de chaque mélange ont été imprimées et testées. Cet essai permet de mesurer plusieurs paramètres tels que le module d'élasticité de flexion MOE_f (GPa), la résistance maximale de flexion MOR_f (MPa) et la déformation à la rupture ε_{RF} (%). Ces paramètres sont calculés à l'aide des équations (2.5) et (2.6) :

$$MOE_F = \frac{F_p.L^3}{4\delta bh^3} \quad \textbf{[2.5]}$$

$$MOR_F = \frac{3}{2}\left(\frac{F_m L}{bh^2}\right) \quad \textbf{[2.6]}$$

Où:

Fp: Force (N); Fm: Force maximale (N); δ: Déflexion (mm); L: Distance entre appuis (mm); b: Largeur de l'éprouvette (mm); h: Épaisseur de l'éprouvette (mm)

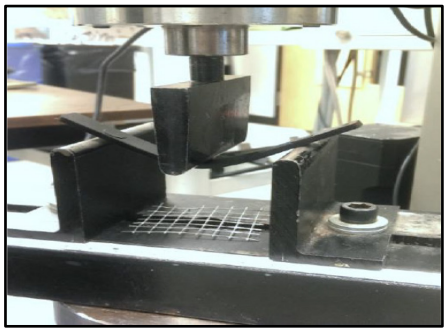


Figure 2.10 Dispositifs de flexion en 3 points (Zwick Rowell RN20)

c) Essai d'impact

L'essai d'impact ou aussi appelé essai de résilience a été effectué à l'aide d'un appareil d'impact (mouton-pendule) Zwick/Roell modèle HIT (Figure 2.11). Dix éprouvettes de chaque mélange ont été imprimées selon des dimensions imposées par la norme ASTM D4812. Cet essai permet de calculer la résilience (a_w en kJ/m^2) à partir de la formule (2.7):

$$a_w = \frac{E_c}{bh}.1000 \qquad \textbf{[2.7]}$$

Où:

Ec: l'énergie absorbée par le choc (J); b: La largeur de 1'éprouvette (mm); h: l'épaisseur de l'éprouvette (mm).



Figure 2.11 Dispositifs d'essai d'impact (Zwick / Roell Model HIT)

2.2.7.4 Propriétés physiques

Pour étudier la stabilité dimensionnelle et l'hygroscopicité des différents composites, un test d'immersion dans l'eau a été réalisé. Cet essai consiste à mettre trois échantillons dans l'eau distillée à une température ambiante puis mesurer les dimensions et les masses après une période bien déterminée. Ces cycles de temps sont définis par la norme ASTM D570. Ils permettent de suivre l'évolution du gain de masse et d'épaisseur de chaque échantillon. L'épaisseur a été mesurée dans trois points différents à l'aide d'un micromètre de précision ± 0,001 mm ainsi que la mesure de masse à l'aide d'une balance électronique de grande précision, environ ± 0,001 g. Le gain massique et le gonflement en épaisseur ont été calculés à partir les équations (2.8) et (2.9):

$$GM(\%) = \frac{M_h - M_t}{M_t} x100 \quad \textbf{[2.8]}$$

$$GE(\%) = \frac{E_f - E_i}{E_i} x100 \quad \textbf{[2.9]}$$

Où :

GM: Absorption de l'eau (%); M_t: Masse de 1'échantillon à 1'état initial (kg); M_h: Masse de 1'échantillon à 1'état humide (kg); GE: Taux de gonflement (%); E_i: Épaisseur du composite à l'état initial (mm); E_f: Épaisseur du composite après l'immersion dans l'eau (mm).

2.2.7.5 Chimie de surface par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La technique de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR (Fourier Transformed InfraRed Spectroscoy) en anglais est utilisée pour étudier la chimie de surface à travers un appareil de type IR Tracer-100 de Shimadzu, Kyoto, Japon. Elle permet d'évaluer les groupes fonctionnels des biocomposites à de différentes températures. Cette méthode est basée sur l'absorption de rayonnement infrarouge par

l'échantillon étudié dont la plage de longueur d'onde est comprise entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}. Cet intervalle d'énergie correspond à l'énergie vibratoire des molécules. En effet, chaque composition chimique moléculaire a une bande d'absorption équivalente. L'absorption du rayonnement s'effectue lorsque l'énergie émise s'approche de l'énergie de vibration de la molécule.

2.2.7.6 Microscopie à balayage électronique

Pour mieux analyser les résultats mécaniques et comprendre la nature de la liaison qui existe entre les fibres et la matrice ainsi que les défauts générés par l'impression 3D, des observations microscopiques ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque HITACHI, modèle S3500N. Cette technique permet de produire des images de haute qualité de la surface d'un échantillon en utilisant le principe d'interactions électrons matières. À travers un canon à électrons, le MEB produit un fin faisceau d'électrons. L'interaction entre les électrons et l'échantillon forme des électrons secondaires de faibles énergies. Ces derniers sont amplifiés et convertis en un signal électrique. Le balayage de l'échantillon permet de réaliser ce processus à chaque point de surface. Finalement, l'ensemble des signaux traités permet de reconstruire une image relief de l'échantillon. Le microscope à balayage électronique est largement utilisé dans les domaines des matériaux et de l'agroalimentaire. Dans le cas des composites bois-polymères, le MEB est utilisé généralement pour étudier la morphologie des fibres, les surfaces de la fracture ou le type d'interaction fibre-matrice (Hearle et Cross, 1970).

2.3 Analyse statistique

Pour déterminer les effets de chaque paramètre ainsi que leurs interactions sur les propriétés évaluées, une analyse de variance a été faite à l'aide d'un logiciel d'optimisation SPSS. Les facteurs étudiés dans ce projet sont le pourcentage de charge α (10%,15% et 20%), la température d'impression β (210 °C, 220 °C et 230 °C) et

l'angle de remplissage γ (+45/-45 degrés, 0/90 degrés). Les variables de réponses sont les propriétés mécaniques du matériau étudié à travers les essais de traction, de flexion et d'impact (le module d'élasticité MOE, la contrainte maximale σ, la déformation à la rupture ƐR, et la résilience a_w). L'équation modèle de cette étude s'écrit comme la formule (2.10):

$$Y = \mu + \alpha + \beta + \gamma + \alpha\beta + \alpha\gamma + \beta\gamma + \alpha\beta\gamma + \mathcal{E} \qquad \textbf{[2.10]}$$

Où Y représente la variable réponse, μ est l'intercepte et Ɛ est l'erreur résiduelle.

2.4 Conclusion

Ce chapitre résume toutes les étapes de la fabrication additive par extrusion de matière commençant par la fabrication des filaments jusqu'à atteindre l'impression 3D. Il présente aussi toutes les méthodes de caractérisation chimique, mécanique, physique et morphologique effectuées dans cette étude.

CHAPITRE III - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats et les analyses des essais de caractérisations réalisés sur des échantillons fabriqués par impression 3D et par injection. Ces analyses nous permettent d'identifier et d'évaluer les effets de différents facteurs étudiés.

3.2 Chimie de surface

La figure 3.1 illustre les résultats de l'analyse de chimie de surface par spectroscopie infrarouge par transformé de Fourier.

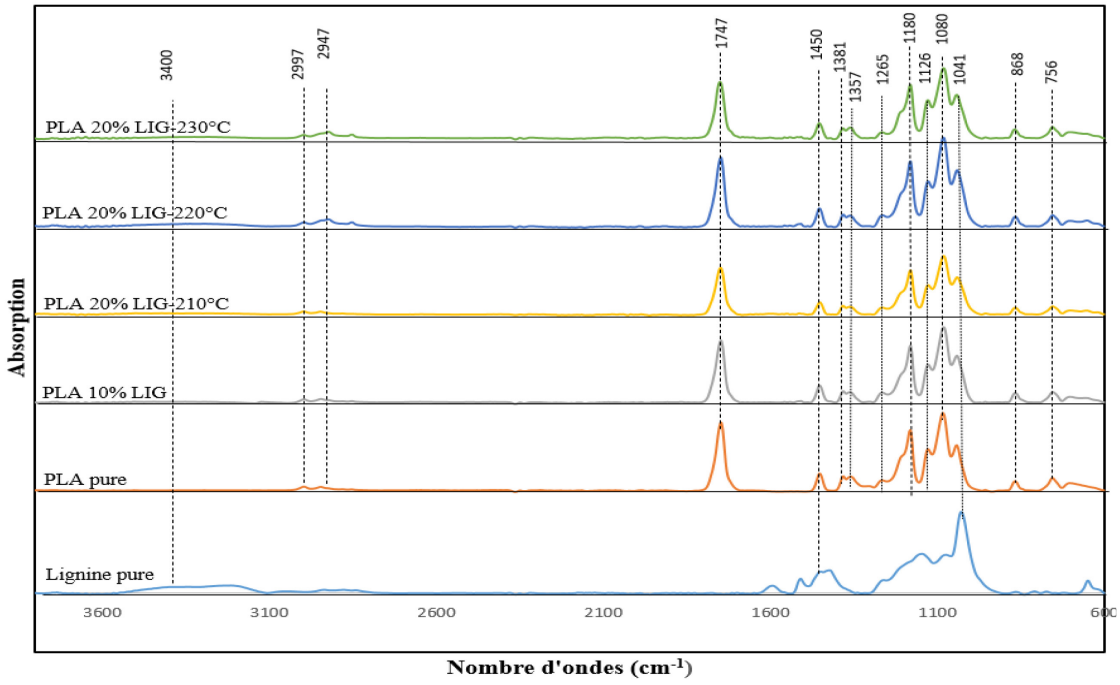


Figure 3.1 Spectres d'absorption infrarouges de la lignine, du PLA et des composites renforcés à différents pourcentages de lignine

On y présente le spectre d'absorption de la lignine, du PLA et des composites pour un intervalle de nombre d'ondes allant de 600 cm^{-1} à 3600 cm^{-1}. La chimie de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) nous a permis d'obtenir les informations nécessaires sur les réactions chimiques qui ont eu lieu lors de la mise en œuvre des composites. Les changements dans les groupes fonctionnels reflètent également les modifications chimiques dans les matériaux. La FTIR a été réalisée sur la lignine pure, le PLA pur et le mélange lignine-PLA pour deux pourcentages de la lignine soit 10% et 20% et trois températures d'impression différentes 210 °C, 220 °C et 230 °C. Le Tableau 3.1 résume les pics identifiés pour la lignine pure, PLA pur et PLA-10% lignine.

Tableau 3.1 Les pics caractéristiques des composites PLA/lignine du spectre FTIR

Groupe fonctionnel	**Nombre d'onde (cm^{-1})**		
	Lignine pure	**PLA pur**	**PLA-10% lignine**
O-H	3400-3300	-	3400-3300
C-H dans CH_3 et CH_2	2930	-	2930
-CH3	-	2997-2947	2997-2947
C=O	-	1747	1747
C=C aromatique	1595-1510	-	1595-1510
Déformation C-H dans CH_3 et CH_2	1450-1041	1450-1381-1041	1450-1381-1041
C-O-C	-	-	1180-1080-1041
C-C et C-O	1210	1210	1210
C-H deformation	1128-1024	1128-1024	1128-1024
C-H aromatique déformation	886	886	886

La comparaison des nombres d'ondes associés aux groupes fonctionnels présents dans la lignine pure, le PLA pur et le mélange lignine-PLA 10% montre des similitudes ainsi

que des différences. Généralement, les différences sont la preuve de l'association de la lignine au PLA. Nous remarquons principalement deux pics majeurs. Premièrement, entre 3400-3300 cm^{-1}, où il y a la présence d'un large pic qui correspond à l'étirement du groupement hydroxyle aromatique ou aliphatique lié aux alcools présents dans la lignine. Ce dernier est absent pour le PLA puisque les groupes hydroxyles sont au bout de chaine du PLA avec une concentration si faible pour contribuer à une absorption notable. En contrepartie, dans le mélange PLA-Lignine, la présence d'absorption aux mêmes nombres d'onde du O-H confirme la réaction d'association de la lignine et du PLA (Gordobil et al., 2014).

Deuxièmement, le monomère répétitif du PLA contient un groupement carbonyle qui montre un pic fort correspond à l'étirement C=O égal à 1747 cm^{-1}. En contrepartie, pour la lignine pure, nous notons l'absence de ce pic. Par conséquent, tout changement d'intensité d'absorption de ce pic est associé aux changements de l'environnement chimique du PLA comme la présence des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles de la lignine (Guo et al., 2020). Par ailleurs, nous notons également la présence d'un petit pic à 1510 cm^{-1} dans les biocomposites (aussi noté pour la lignine pure) qui correspond à la liaison C=C dans les aromatiques. Nous faisons la même observation pour les pics du nombre d'ondes 1180 cm^{-1}, 1080 cm^{-1} et 1041 cm^{-1} attribués à l'élongation de la liaison C-O-C traduisant la liaison entre le PLA et la lignine (Tanase-Opedal et al., 2019). L'intensité de ces deux derniers pics est négligeable par rapport aux pics 3400-3300 cm^{-1} et 1747 cm^{-1} qui seront utilisés comme outils pour déduire indirectement l'efficacité du biocomposite imprimé.

La comparaison de ces pics identifiés pour le mélange PLA-lignine pour un pourcentage de la lignine de 10% et de 20% montre que la teneur en lignine influence la chimie de surface du biocomposite. En effet, plus le pourcentage massique en lignine augmente, plus l'intensité du pic O-H est importante. Ceci est dû à la composition de la lignine qui est riche en groupement hydroxyle. En plus, ce pic a la tendance à migrer vers les nombres d'onde bas. Ce phénomène est expliqué par le fait que la plupart des groupements hydroxyles sont des hydroxyles phénoliques, présents dans la lignine, qui

ont une grande réactivité à former des liaisons hydrogène avec les groupements carbonyles du PLA entrainant un déplacement de la bande vers de bas nombres d'ondes (Li et al., 2003). La lignine peut aussi bien former des liaisons hydrogène intramoléculaires que des liaisons intermoléculaires entre la lignine et le PLA. Le pic de 1747 cm^{-1} montre une forte intensité d'absorption, mais un léger décalage du nombre d'ondes allant de 10% à 20% en lignine. En effet, le nombre des phénols dans la lignine est beaucoup plus petit pour influencer l'absorption du C=O (Guo et al., 2020). En conclusion, l'ajout de la lignine influence les propriétés des biocomposites en raison du degré d'adhérence et de la miscibilité entre le PLA et la lignine.

La température a aussi un effet sur les propriétés physiques, morphologiques, thermiques et mécaniques des biocomposites. Cependant, pour le FTIR, cet effet est non remarquable et nous notons l'absence d'un changement de la chimie de surface des biocomposites à différentes températures, c'est-à-dire, qu'il n'y a pas de création/suppression de liaisons chimiques, mais plutôt un changement physique (adhésion, porosité, miscibilité, etc.).

L'analyse FTIR a alors permis l'étude de la chimie de surface de la lignine, du PLA et des biocomposites. Cette étude préliminaire nous conduit à conclure de la compatibilité de la lignine et du PLA et l'effet du pourcentage de la lignine sur la chimie de la surface des biocomposites. Néanmoins, cette étude est limitée et elle ne permet pas la déduction de l'effet de la température d'impression. Ceci va être étudié en complément dans la suite du travail.

3.3 Propriétés thermiques

3.3.1 Analyse thermogravimétrique TGA

La dégradation thermique est un facteur très important dans l'élaboration des matériaux composites à base de fibres naturelles. Ce facteur est lié fortement aux températures utilisées dans la mise en œuvre des composites. Le TGA est la bonne méthode pour surveiller le processus de dégradation des matériaux. Avant l'étude des composites, il

est nécessaire de faire une analyse TGA pour chaque matériau séparément. La Figure 3.2 montre les courbes TG et les courbes dérivées de la lignine et du PLA.

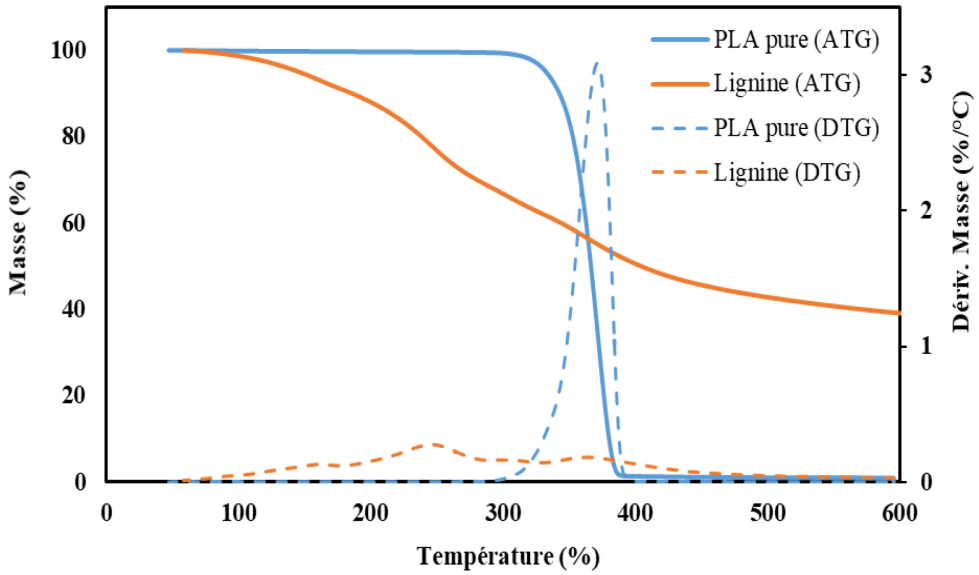


Figure 3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) et de la dérivée thermogravimétrique (DTG) de PLA et des fibres de lignine

En effet, il est bien connu que la lignine se décompose sur une large plage de températures. Cependant, la courbe TGA montre plusieurs étapes de dégradation de ces fibres. Ceci est dû probablement à l'hétérogénéité de la structure des lignines (Alén et al., 1996). D'après l'étude de Tejado et al. (2007), la dégradation de la lignine se fait en trois étapes. Premièrement, une perte de poids se produit entre 50 °C et 120 °C à cause de l'évaporation de l'eau. Deuxièmement, une dégradation des glucides a lieu au-dessus de 220 °C. À environ 420 °C, la dernière étape se produit. Elle conduit à la formation des produits gazeux, et phénoliques (Watkins et al., 2015). La matrice PLA commence à se dégrader quantitativement à 350 °C alors que la lignine démarre plus tôt. À une température égale à 400 °C, le PLA a perdu jusqu'à 99% de son poids initial tandis que la lignine a atteint 50%. À une température égale à 600 °C, la masse résiduelle restante de lignine est de l'ordre de 40%. La courbe DTG montre une très

lente vitesse de dégradation de la lignine. Au contraire, le PLA présente une vitesse de dégradation très rapide à partir de 350 °C. La Figure 3.3 présente les résultats de l'analyse thermogravimétrique des composites PLA/lignine pour différentes teneurs de charges. Ces thermogrammes montrent un comportement de dégradation thermique similaire. Cette dégradation est considérée comme étant très rapide entre 341 °C et 378 °C. À 600 °C, une masse résiduelle élevée est notée pour tous les biocomposites. De plus, plus la teneur de la lignine augmente plus la quantité de résidus augmente. Ceci est dû à la stabilité thermique de la lignine et sa composition chimique riche en carbone (Tanase-Opedal et al., 2019).

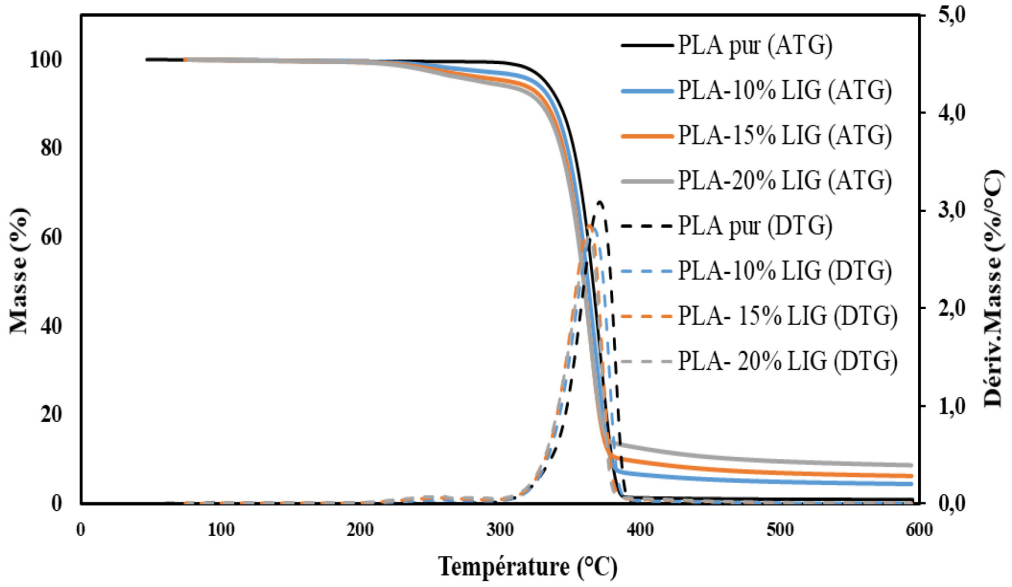


Figure 3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) et de la dérivée thermogravimétrique (DTG) des composites à base de lignine imprimés à 220 °C

Nous avons par la suite, entamé l'examen de l'effet de la température d'impression ainsi que l'effet du procédé de fabrication sur les propriétés thermiques des biocomposites élaborés. Les tableaux 3.2 et 3.3 montrent que ces facteurs ont légèrement modifié les températures de dégradations thermiques ainsi que les résidus. Cette petite variation est due probablement à la différence de la quantité du constituant

qui se trouve dans l'échantillon testé. Toutefois, ces changements ne sont pas significatifs.

Tableau 3.2 Température de dégradation et pourcentage de résidu des composites à différentes teneurs en fibres imprimées à différentes températures

	Température de début de dégradation (°C)	Température de fin de dégradation (°C)	Résidu (%)
PLA pure	350,6	382,2	0,03
PLA-10% LIG-210 °C	346,3	379,3	4,01
PLA-10% LIG-220 °C	345,9	378,5	4,41
PLA-10% LIG-230 °C	345,6	377,2	4,56
PLA-15% LIG-210 °C	343,6	373,6	7,00
PLA-15% LIG-220 °C	343,3	374,8	6,26
PLA-15% LIG-230 °C	343,1	373,5	6,83
PLA-20% LIG-210 °C	341,9	373,1	9,74
PLA-20% LIG-220 °C	342,4	374,0	8,61
PLA-20% LIG-230 °C	342,4	373,5	8,31

Pour conclure, les courbes TGA montrent que la lignine a un effet sur la stabilité thermique des composites. Ainsi, la dégradation des fibres se produit à des températures supérieures à 245 °C, plus élevées que celles adoptées dans l'élaboration des composites. Par conséquent, les températures d'impression utilisées dans cette étude pourraient aider à fabriquer des composites avec des fibres stables et non dégradées. De plus, l'augmentation de la quantité des résidus montre une résistance thermique de la lignine supérieure à celle du PLA. Récemment, des études ont démontré le potentiel de la lignine comme un retardateur de feu dans les composites (Liu et al., 2016).

Tableau 3.3 Température de dégradation et pourcentage de résidu des composites injectés à différentes teneurs en fibres

	Température de début de dégradation (°C)	Température de fin de dégradation (°C)	Résidu (%)
PLA pure-INJ	352,6	382,3	0,01
PLA-10% LIG-INJ	347,2	380,5	4,34
PLA-15% LIG-INJ	343,6	378,6	6,63
PLA-20% LIG-INJ	343	377,9	8,66

3.3.2 Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les propriétés thermiques du PLA pur et des composites PLA/lignine pour différentes teneurs en fibres ont été étudiées à l'aide d'une analyse DSC. Les différents thermogrammes obtenus (Figure 3.4) montrent une allure typique définie par deux pics. Le premier pic est situé dans la partie supérieure de la courbe, qui correspond à la cristallisation exothermique. Après cette dernière se situe le deuxième pic qui correspond à la fusion endothermique. De plus, un changement brusque est apparu avant le pic de cristallisation à froid qui correspond à la température de transition vitreuse. Le thermogramme DSC du PLA présente les mêmes domaines classiques d'un polymère semi-cristallin. Ainsi, le domaine vitreux se trouve à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (Tg=62 °C). Le domaine caoutchoutique se situe entre Tg et la cristallisation à froid (T_{cf}=95 °C). Ensuite, l'apparition du domaine semi-cristallin se situe entre le T_{cf} et le pic de fusion (Tf=177 °C) et enfin apparaît le domaine liquide. En effet, la cristallisation à froid est un phénomène typique des polymères de haut poids moléculaire tel que le PLA. Cette cristallisation se fait lors de chauffage, mais elle prend le nom froid, car elle se produit dans un polymère froid. Concernant l'analyse thermique de la lignine, la Tg de ce

polymère est souvent difficile à détecter à cause de sa structure complexe. Parfois, il est possible de détecter la plage de variation de cette température dans la courbe DSC (Cachet et al., 2014). Cependant, la plupart des lignines non modifiées ont une température de transition vitreuse relativement élevée. Ceci est dû probablement à la rigidité des groupes phénoliques condensés ainsi que la forte interaction de la liaison hydrogène intermoléculaire qui entravent la mobilité thermique des molécules de lignine (Chung et al., 2013). Dans ce cas, le Tg de lignine n'a pas été clairement identifié. Cependant, elle pourrait varier dans une plage de température entre 110 °C et 140 °C.

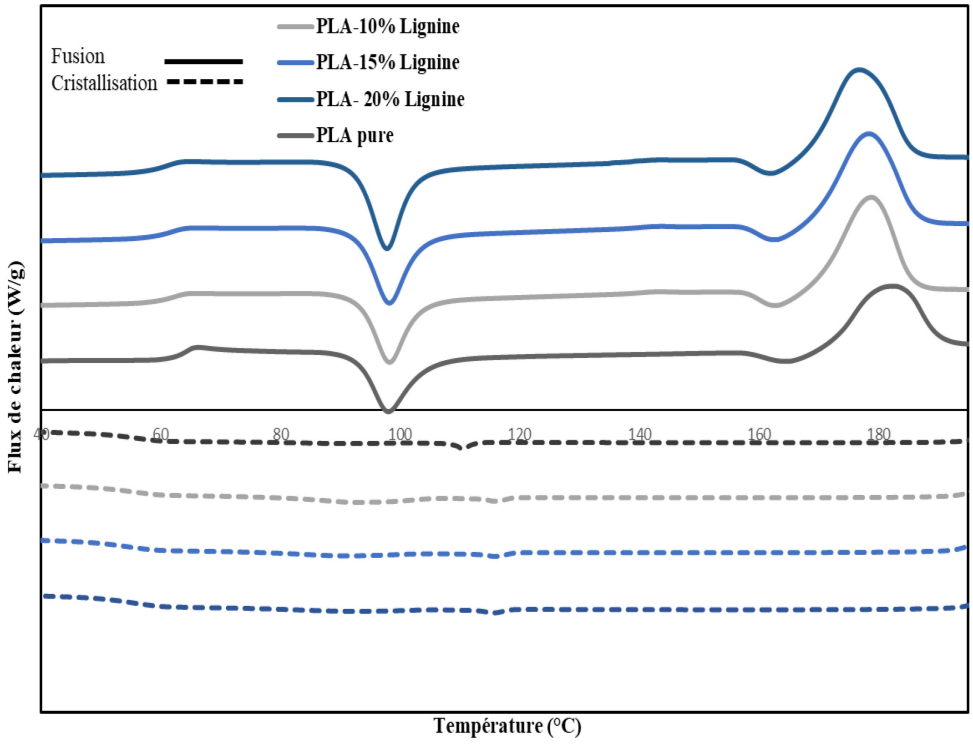


Figure 3.4 Courbe DSC du PLA pur et des composites à différents pourcentages de lignine

Le Tableau 3.4 présente toutes les températures et les enthalpies de fusion et de cristallisation des différentes formulations. Dans cette étude, le pourcentage de fibres ainsi que la température d'impression constituent les principaux paramètres qui

affectent le taux de cristallinité. Par ailleurs, l'effet de l'augmentation de la fraction massique de lignine a bien été confirmé par les deux méthodes de fabrication (impression 3D et injection).

Tableau 3.4 Effet du pourcentage de fibres et de la température d'impression sur les propriétés thermiques des composites imprimés

Formulations	T_g (°C)	T_f (°C)	T_{cf} (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_{cf} (J/g)	χ_c (%)
PLA-pure	62,1	177,2	95,1	33,9	17,6	36,2
PLA-Lig10%-T210	62,4	177,8	97,7	38,5	16,5	45,6
PLA-Lig10%-T220	62,5	178,8	98,8	37,9	17,3	45,0
PLA-Lig10%-T230	62,5	179,4	97,9	36,1	16,5	42,8
PLA-Lig15%-T210	61,8	178,2	92,9	35,9	17,7	45,1
PLA-Lig15%-T220	61,9	178,4	98,2	35,0	18,1	43,9
PLA-Lig15%-T230	61,2	177,8	97,6	35,4	18,1	44,4
PLA-Lig20%-T210	61,0	176,5	97,4	35,6	18,6	47,4
PLA-Lig20%-T220	61,2	176,8	97,8	33,8	17,2	45,1
PLA-Lig20%-T230	61,0	176,2	97,0	37,2	17,8	49,6

Avec l'incorporation de 20% de lignine, les températures de fusion et de transition vitreuse ont diminué significativement. Ce changement peut s'expliquer par différents facteurs tels que la liaison hydrogène intermoléculaire, la densité de réticulation et la rigidité des groupes phénoliques (Gosselink, 2011). En effet, la température de transition vitreuse dépend principalement de la composition du matériau, des caractéristiques moléculaires et de la compatibilité entre les fibres et de la matrice

(Chung et al., 2002). Cependant, la diminution de la Tg pourrait être attribuée à la mauvaise compatibilité du PLA avec la lignine. Par ailleurs, nous remarquons une augmentation de la cristallinité avec l'augmentation de la température d'impression. Ce phénomène explique les bonnes propriétés mécaniques obtenues à des températures d'impression élevées. Ceci est dû à la meilleure fusion et à la faible viscosité des polymères à haute température ce qui permet d'avoir une adhésion parfaite entre les filaments adjacents et entre les couches. L'augmentation de la température d'impression permet d'assurer la formation continue des chaines polymériques aléatoires entre les filaments (Krajangsawasdi et al., 2021). Le Tableau 3.5 présente les propriétés thermiques obtenues par DSC des composites injectés. Pour tous les mélanges, la cristallinité des échantillons moulés par injection est supérieure à celle fabriquée par impression 3D. Ce résultat pourrait être fortement associé à la porosité des pièces imprimées. En effet, les vides et les discontinuités créés dans le matériau imprimé pourraient empêcher la croissance des structures cristallines (Cisneros-López et al., 2020).

Tableau 3.5 Effet du pourcentage de fibres sur les propriétés thermiques des composites injectés

Formulations	$\mathbf{T_g}$ **(°C)**	$\mathbf{T_f}$ **(°C)**	$\mathbf{T_{cf}}$ **(°C)**	ΔH_f **(J/g)**	ΔH_{cf} **(J/g)**	χ_c **(%)**
PLA-pure	62,2	177,7	97,6	39,3	13,0	42,0
PLA-Lig10%	61,0	176,3	101,0	41,5	24,1	49,2
PLA-Lig15%	60,5	175,2	95,8	39,4	18,5	49,4
PLA-Lig20%	59,7	175,8	101,9	36,8	23,9	49,1

3.4 Propriétés mécaniques

Le Tableau 3.6 présente les résultats de l'analyse de variance des propriétés mécaniques (traction, flexion et impact) des biocomposites à base de PLA-lignine. Ces résultats montrent l'effet significatif de tous les facteurs et leurs interactions.

Tableau 3.6 Les résultats de l'analyse de variance de chaque facteur de variation des propriétés mécaniques des composites

	Traction			**Flexion**			**Impact**
	MOE_T	σ_T	ε_{RT}	MOE_F	MOR_F	ε_{RF}	a_W
Pourcentage de fibre (α)	14,2***	94,9***	37,4***	17,6***	102,5***	40,7***	110,4***
Température d'impression (β)	8,5***	12,00***	3,3***	5,3**	14,5***	11,9***	48,9***
Angle de remplissage (γ)	0,4NS	51,3***	55,0*	37,8***	106,5***	231,3***	55,2***
(α) x (β)	6,3***	7,8***	1,9NS	5,7**	5,6**	6,4***	11,4***
(α) x (γ)	43,8***	110,4***	8,9***	20,6***	33,3***	10,9***	108,5***
(β) x (γ)	3,8*	2,6NS	0,3NS	0,2NS	1,4NS	5,4**	10,2***
(α) x (β) x (γ)	3,9**	6,4***	4,6*	2,7*	2,9*	1,2NS	1,5NS

NS : non significatif; * : significatif à α =0.05; ** : significatif à α =0.01; *** : significatif à α =0.001. MOE_T : module d'élasticité en traction; σ_T : contrainte maximale en traction; ε_{RT} : déformation à la rupture en traction; MOE_F : module d'élasticité en flexion; MOR_F : contrainte maximale en flexion; εR_F : déformation à la rupture en flexion; a_w: résilience.

L'effet du pourcentage de fibres (α) et de la température d'impression (β) influencent de manière très significative les propriétés de traction, de flexion et d'impact. Cependant, le facteur angle de remplissage (γ) affecte significativement ces propriétés pour un intervalle de confiance variant entre 99% et 99,9%.

3.4.1 L'effet de la teneur de fibres sur les propriétés mécaniques

Les variations du module de Young (MOE_T), de la contrainte maximale (σ_T) et de la déformation à la rupture de traction (ε_{RT}) sont présentées respectivement dans les figures 3.5, et 3.6. Ces histogrammes montrent l'effet de la teneur en fibres de lignine sur les propriétés mécaniques des composites imprimés. L'analyse de la variance montre l'effet très significatif de l'ajout de fibres ainsi que leur interaction sur ces propriétés. L'histogramme de la Figure 3.5 montre que l'incorporation de 10% de charge de la lignine dans la matrice a amélioré le module de Young.

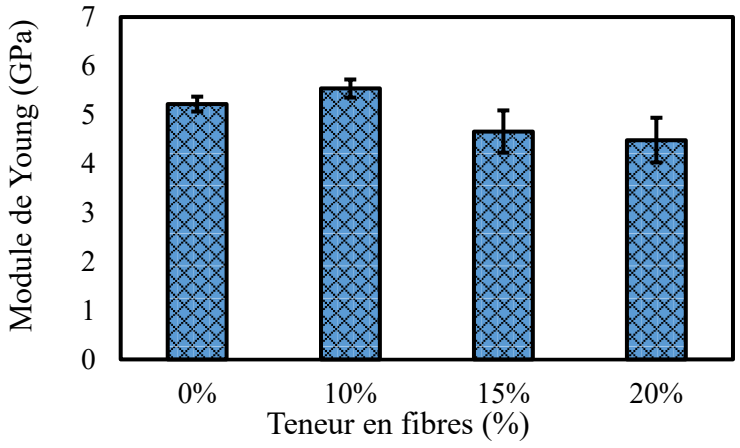


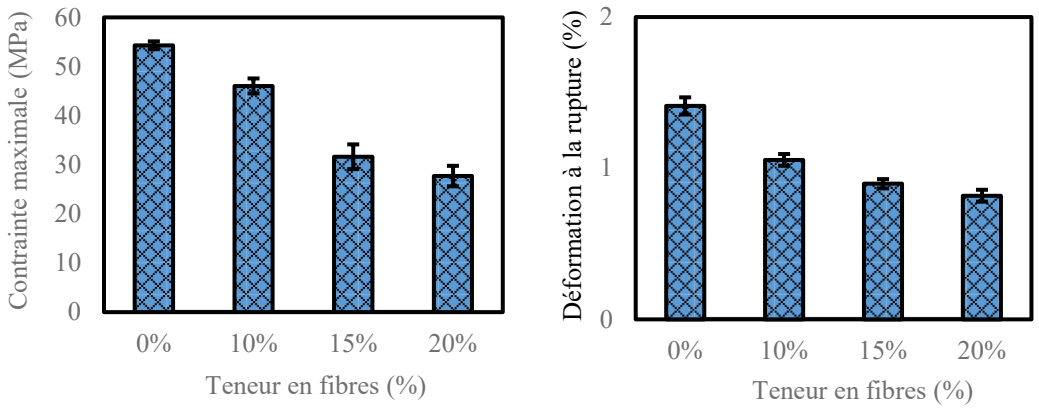
Figure 3.5 Effet de la teneur en fibres sur le module d'élasticité en traction des composites à base de lignine imprimés à 220 °C avec un angle de remplissage de ± 45 degrés

L'augmentation de la valeur de MOE est de l'ordre de 6% par rapport au PLA pur. Cette évolution est due probablement à la contrainte exercée par la lignine sur la

matrice de PLA (Spiridon et Tanase, 2018). Ce résultat est justifié par Mihaela Tanase-Opedal et al. (2019), qui ont confirmé que l'ajout d'une faible teneur de lignine dans les biocomposites améliore considérablement la ductilité. Au-delà de 10% de lignine, nous remarquons une diminution importante du module de traction de l'ordre de 11,5% à 15% respectivement en ajoutant 15% et 20% de lignine. Cette diminution est confirmée par les résultats observés dans d'autres études telles que celle de Gordobil et al. (2014), dans laquelle l'incorporation d'une teneur de lignine supérieure à 10% entraine une diminution de la plasticité des biocomposites imprimés. Par conséquent, seulement l'ajout des faibles pourcentages de lignine pourrait améliorer la rigidité des composites.

Dans un deuxième temps, la contrainte maximale de traction a été étudiée. Cette propriété définit la capacité d'un matériau à subir une contrainte sans rupture. En s'appuyant sur la Figure 3.6, il est clairement visible que la contrainte maximale de traction diminue lorsque la teneur en fibres augmente. Une diminution importante est observée: d'environ 50% du σ_T du composite chargé de 20% lignine par rapport au PLA pur. Nous notons également, dans la figure 3.6 b, la même évolution observée dans l'histogramme 3.6 a de la déformation à la rupture avec la variation de la teneur en fibres. Cette déformation varie de 1,4%, 1,06%, 0,89% et 0,82% pour les composites incorporés de 0%, 10%, 15% et 20% de lignine, respectivement. De plus, nous remarquons une diminution élevée de 41% par rapport au PLA. Cependant, cela pourrait être attribué à la liaison H et l'interaction polaires entre le PLA et la lignine qui limitent l'écoulement ductile des segments polymériques (Spiridon et Tanase, 2018). Ces résultats concordent avec ceux de Wasti et al. (2021), qui ont observé une diminution de 25% de la contrainte maximale de traction lorsque 20% de lignine est ajouté. Ce résultat a été attribué à la diminution de la section efficace portante de PLA en présence de la lignine (Singla et al., 2016). Avec l'augmentation de la teneur en charges dans le composite, la taille des agrégats de lignine devient plus grande à cause de leur coalescence (Gkartzou et al., 2017). Cependant, l'ajout d'une grande teneur en lignine diminue la surface d'interaction charge/matrice. En outre, une mauvaise

adhésion interfaciale entre les agrégats de lignine et le PLA peut affecter le transfert de contraintes entre les charges et la matrice, d'où la diminution des propriétés mécaniques.



(a) (b)

Figure 3.6 Effet de la teneur en fibres sur a) la contrainte maximale et b) la déformation à la rupture en traction des composites à base de lignine imprimés à 220 °C avec un angle de remplissage de ± 45 degrés

L'essai de flexion permet de déterminer la capacité d'un échantillon à résister aux forces de flexion appliquées perpendiculairement à son axe. La Figure 3.7 présente l'effet de l'ajout des fibres de lignine sur les propriétés de flexion des composites imprimés. En effet, le module d'élasticité le plus élevé est enregistré pour les composites incorporés par une teneur de 10% de fibres. Ce MOEF a atteint la valeur de 3,46 MPa, supérieurs de 5% par rapport au PLA pur. Pour une teneur supérieure à 10 % de fibres, le module d'élasticité a diminué jusqu'à atteindre une valeur de 2,5 MPa pour les composites incorporés de 20% de lignine.

De même que le module, une diminution significative de la contrainte maximale et de la déformation à la rupture en flexion est observée lorsque la teneur de fibres augmente. Pareillement à Mimini et al. (2019), aucune amélioration de la résistance à la flexion

n'est obtenue avec l'incorporation des fibres de lignine. Ceci est dû aux faibles liaisons interfaciales qui empêchent le transfert des contraintes entre le PLA et les renforts.

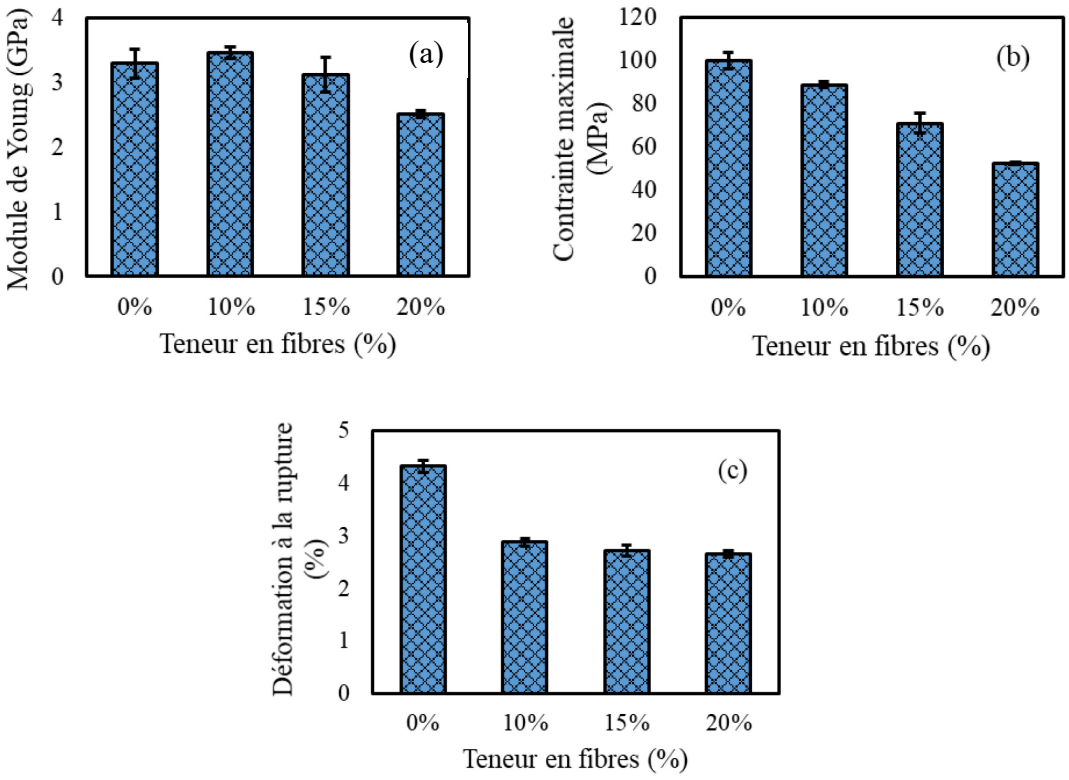


Figure 3.7 Effet de la teneur en fibres sur a) le module d'élasticité, b) la contrainte maximale et c) la déformation à la rupture en flexion des composites à base de lignine imprimés à 220 °C avec un angle de remplissage de ± 45 degrés

L'analyse des résultats du test d'impact permet de déterminer la capacité du matériau à absorber une énergie appliquée. La Figure 3.8 montre l'effet de l'ajout de la lignine sur la résistance aux chocs des composites imprimés. L'augmentation de la teneur de fibres a un effet négatif sur les propriétés d'impact. Cependant, l'incorporation de 20% de lignine entraine une énergie d'impact égale à 8 kJ/m^2, marquant une diminution de 49% par rapport au PLA pur. Ce résultat indique que la quantité d'énergie absorbée diminue avec l'augmentation de la teneur en fibres. Cela confirme les études

antérieures de Langat et al. (2017) qui ont montré que l'augmentation de la quantité de lignine dans le composite entraine la diminution de la résistance aux chocs. Cela est dû probablement aux faibles interactions entre les fibres et la matrice ainsi que les vides créés dans le composite à des fortes le teneur en fibres.

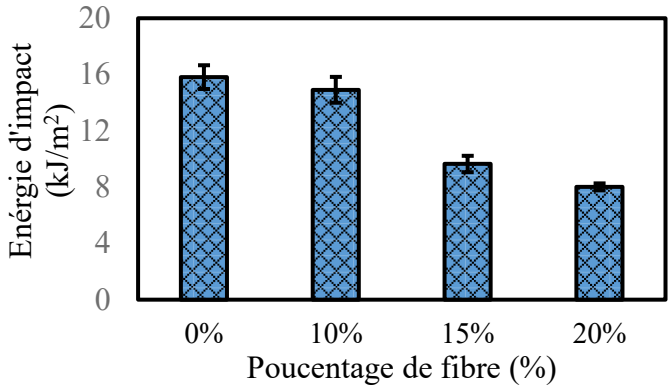


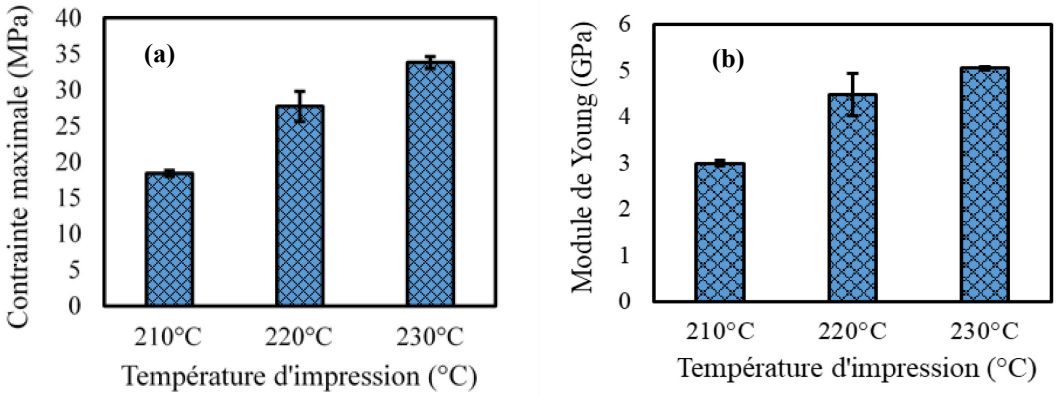
Figure 3.8 Effet du pourcentage de fibres sur l'énergie d'impact des composites à base de lignine imprimés à 220 °C avec un angle de remplissage de ± 45 degrés

3.4.2 L'effet de la température d'impression sur les propriétés mécaniques

La température d'impression est un paramètre pertinent ayant un effet notable sur la qualité et la résistance des pièces imprimées (Hwang, 2015). La température de pose de matière doit être généralement supérieure à celle d'extrusion du filament (Melocchi et al., 2016). Cette différence est expliquée par le court temps de séjour du matériau dans la tête d'impression pour une basse puissance du moteur d'alimentation en comparaison à une grande extrudeuse professionnelle. Les histogrammes a, b et c de la Figure 3.9 illustrent l'effet de la température d'impression sur le module de Young, la contrainte maximale et la déformation à la rupture. Cet effet a été confirmé par l'analyse de variance. La même allure de l'effet de la variation de la température est observée dans tous les histogrammes. L'augmentation de la température d'impression a un effet positif sur toutes les propriétés mécaniques de traction des composites imprimés. Comme la montre la figure 3.9a, le module de Young le plus important est

enregistré pour le biocomposite imprimé à 230 °C. Une augmentation de 40% par rapport au matériau imprimé à 210 °C est observée. Nous remarquons aussi que la résistance à la traction des composites imprimés s'est améliorée avec l'élévation de la température jusqu'à 230 °C. En revanche, l'utilisation des températures d'impression élevées affecte positivement la ductilité des composites à base de lignine. En effet, l'augmentation de 20 °C de la température d'impression de 210 °C à 230 °C améliore la ductilité des composites imprimés de 0,7% à 0,92%, respectivement. Contrairement à ces résultats, une étude sur l'impression des composites bois/polymère de Yang et al., 2018, a montré que l'augmentation de la température de 200 °C à 230 °C entraine une légère diminution de 5% et 10% du module de Young et de la résistance maximale de traction, respectivement.

Ces résultats s'expliquent par la dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose de la fibre de bois à des températures élevées (Yang, 2018). Le même auteur a aussi rapporté que l'augmentation de la température d'impression de 210 °C à 230 °C entraine une augmentation de la résistance à la compression égale à 15,1% et de l'adhérence interne de 24,3%. Cependant, l'impression des composites à des températures élevées a montré une meilleure compatibilité au niveau de l'interface fibre/PLA ainsi qu'une bonne adhésion entre les couches tandis que l'utilisation des températures d'impression basse a diminué les propriétés de traction d'environ 20%.



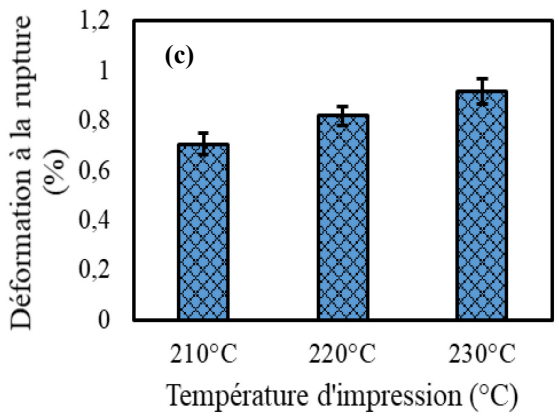


Figure 3.9 Effet de la température d'impression sur : le module d'élasticité (a), la contrainte maximale (b) et la déformation à la rupture (c) en traction des composites renforcés par 20% de lignine avec un angle de remplissage de ± 45 degrés

De même que les résultats de traction, l'augmentation de la température d'impression affecte positivement les propriétés mécaniques de flexion des composites à base de lignine (Figure 3.10). Les meilleures caractéristiques à la flexion sont enregistrées pour les mélanges imprimés à 230 °C. Dans cette optique, l'utilisation de la lignine offre la possibilité de travailler sur des plages de température importantes. Cependant, nous pouvons conclure que l'augmentation de la température d'impression des composites à base de lignine assure une bonne adhésion entre les couches et plus précisément entre l'interface fibre/matrice. Bien que le paramètre de la température soit considéré comme un facteur très important, les valeurs des autres paramètres d'impression varient d'une étude à une autre. Ce qui explique la large différence des propriétés mécaniques trouvées dans la littérature (Guessasma et al., 2019a).

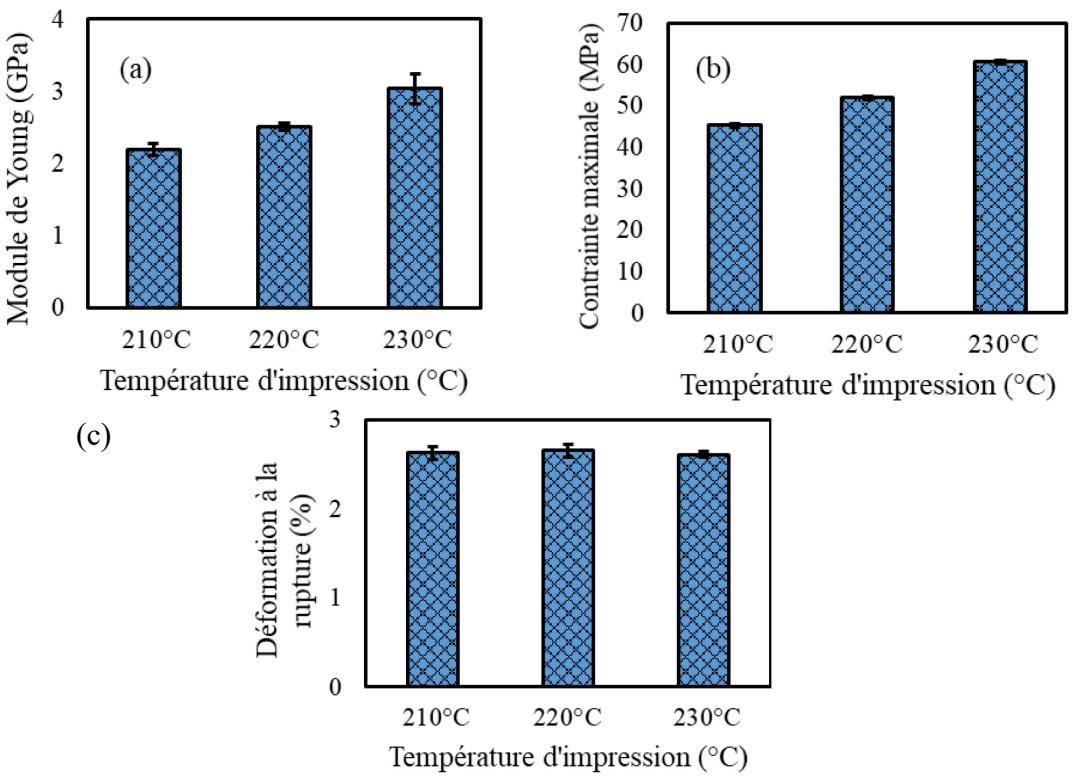


Figure 3.10 Effet de la température d'impression sur le module d'élasticité, la contrainte maximale et la déformation à la rupture en flexion des composites renforcés par 20% de lignine avec un angle de remplissage de ± 45 degrés

L'histogramme 3.11 montre la variation de l'énergie d'impact à la suite du changement de la température d'impression. Contrairement à l'effet de l'augmentation de la fraction massique de charge, l'élévation de la température a un effet positif sur l'énergie d'impact des composites imprimés. En augmentant la température d'impression de 210 °C à 230 °C, l'énergie d'impact absorbée augmente progressivement de 6,5 à 8,6 KJ/m^2. Ceci est expliqué par les observations du MEB (Figure 3.22), qui ont montré que l'augmentation de la température d'impression permet de diminuer les porosités, à l'origine des faibles propriétés mécaniques.

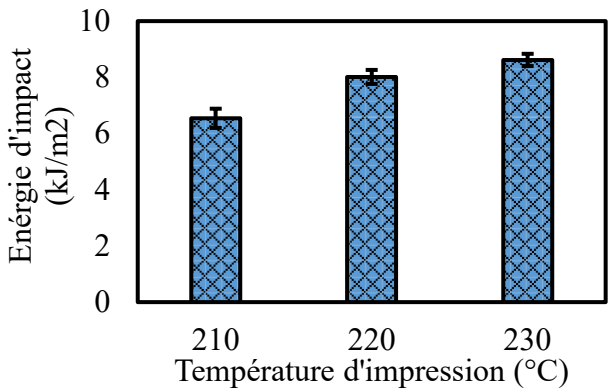


Figure 3.11 Effet de la température d'impression sur l'énergie d'impact des composites renforcés par 20% de lignine avec un angle de remplissage de ± 45 degrés

3.4.3 L'effet de l'angle de remplissage sur les propriétés mécaniques

L'angle de remplissage est un paramètre très important qui affecte l'anisotropie des pièces imprimées par FDM, et par conséquent, leurs résistances (Popescu et al., 2018). L'analyse statistique montre que l'angle de remplissage agit de façon significative sur les propriétés mécaniques des composites imprimés. La Figure 3.12 « a » montre une légère augmentation du module de Young de 4,65 à 4,95 GPa (6%), avec un angle de remplissage 0/90 degrés par rapport à +45/-45 degrés. Ce résultat concorde avec celui rapporté par Lebedev et al. (2018), qui ont affirmé que l'impression avec un angle de remplissage 0/90 degrés offre une rigidité en traction plus grande que celle pour un angle +45/-45 degrés.

Nous observons la même tendance pour la résistance maximale à la traction, le σ_T des pièces imprimées à 0/90 degrés montre une légère évolution de l'ordre de 5% par rapport aux matériaux imprimés à +45/-45 degrés. Nous pouvons également voir dans la Figure 3.12 « b » que la déformation à la rupture des composites imprimés pour un angle de remplissage +45/-45 degrés, est plus grande que celle pour un angle 0/90 degrés. Cette réponse concorde avec celle de Oviedo et al., (2020), qui ont démontré que la déformation à la rupture des pièces ayant des angles de remplissage +45/-45

degrés est environ 50% plus élevée que celles de 0/90 degrés. En effet, ces résultats peuvent être expliqués par le comportement mécanique élevé de la couche imprimée à 0 degrés. Ces couches possèdent des filaments parallèles et résistants à la charge appliquée. Dans l'autre cas, les filaments posés n'ont pas une orientation parallèle à la charge appliquée, ce qui affaiblit la liaison entre les couches (Fatimatuzahraa et al., 2011).

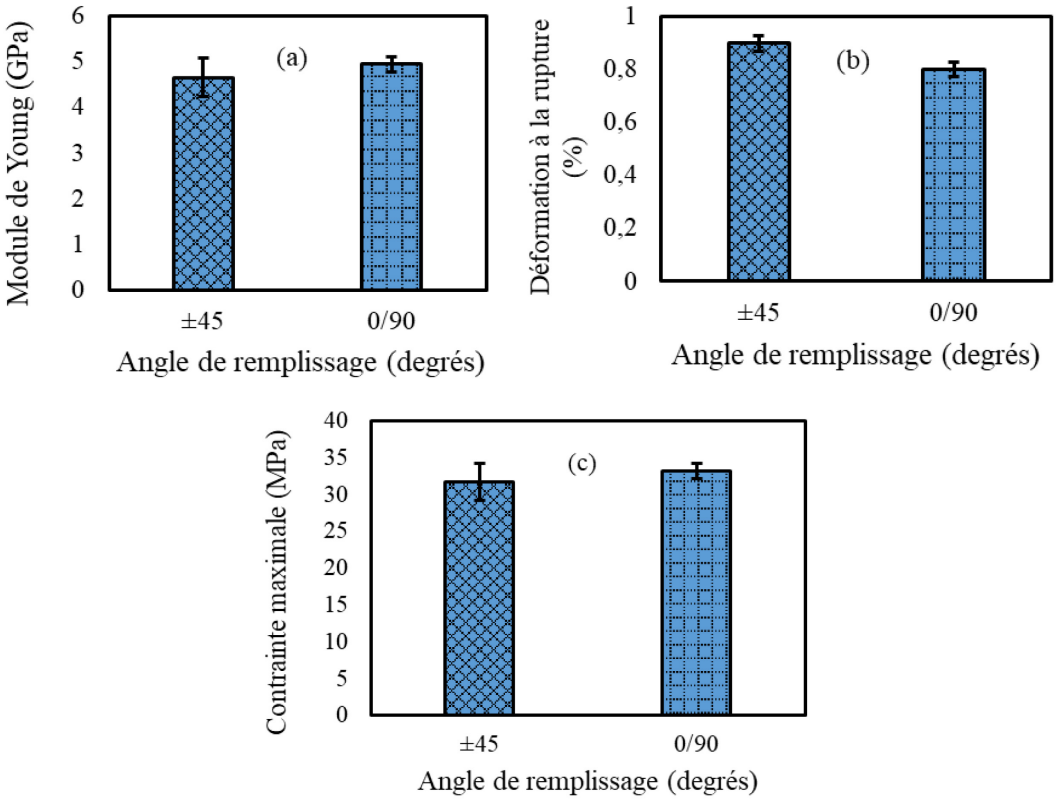


Figure 3.12 Effet de l'angle de remplissage sur le module d'élasticité, la déformation à la rupture et la contrainte maximale en traction des composites renforcés par 15% de lignine imprimés à 220 °C

La Figure 3.13 présente l'effet de l'angle de remplissage sur les propriétés de flexion des composites à base de lignine. Cet angle a également une grande influence sur les propriétés de flexion des pièces imprimées (Hernandez et al., 2016). L'histogramme «

a » montre une meilleure rigidité des matériaux avec l'utilisation d'un remplissage +45/-45 degrés. En effet, le MOEF de cette configuration atteint une valeur de 3,1 GPa. De même que le module de flexion, l'angle de remplissage +45/-45 degrés possède une contrainte maximale et une déformation à la rupture plus grande que celle de 0/90 degrés. En effet, les pièces imprimées à un angle +45/-45 degrés ont une structure plus dense avec un minimum de vides. Ces résultats concordent avec ceux de (Fatimatuzahraa et al., 2011). Cependant, les performances des matériaux imprimés s'améliorent lorsque les filaments posés ont tendance à se désaligner avec la normale à la direction de chargement (Abouzaid et al., 2018).

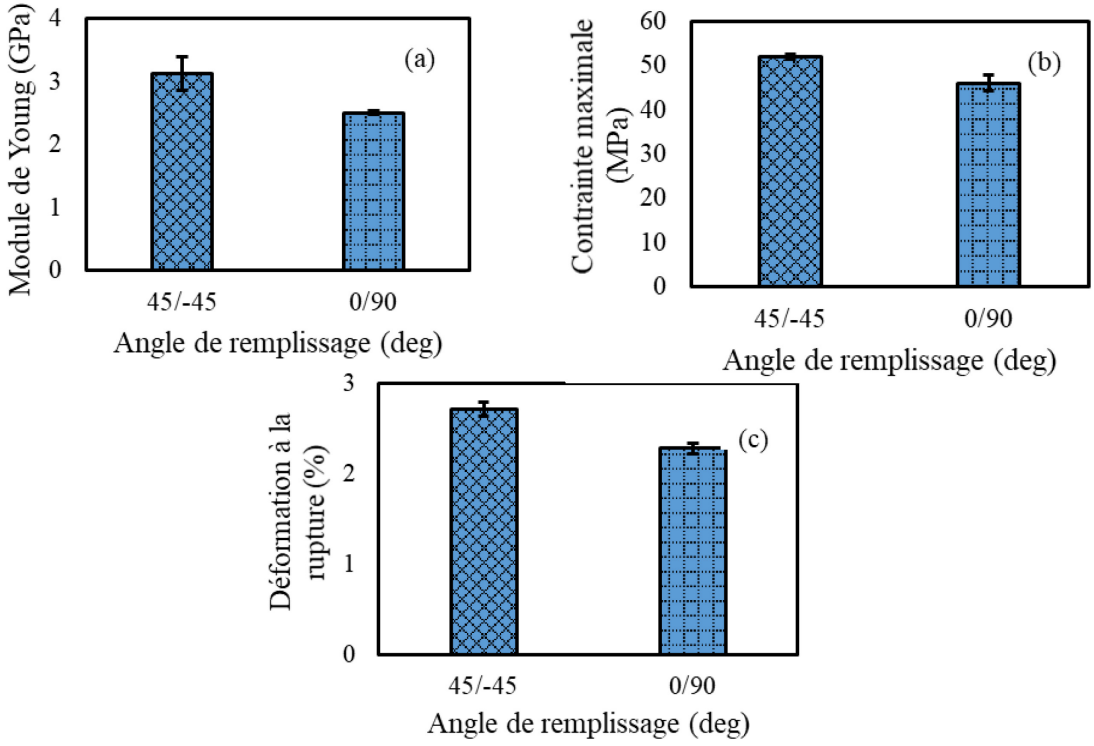


Figure 3.13 Effet de l'angle de remplissage sur a) le module d'élasticité, b) la contrainte maximale et c) la déformation à la rupture en flexion des composites renforcés par 15% de lignine imprimés à 220 °C

La figure 3.14 montre l'effet de l'angle de remplissage sur la ténacité des composites imprimés à base de lignine. Le motif +45/-45 degrés a une plus grande énergie d'impact d'environ 10,7 KJ/m^2, soit 15% plus élevée que celle de 0/90 degrés. Ces résultats concordent avec ceux de Fatimatuzahraa et al. (2011), qui ont montré que l'angle de remplissage +45/-45 degrés possède les meilleures propriétés à l'impact. Ceci est expliqué par la bonne adhésion entre les couches et la faible porosité avec cet angle par rapport à l'angle 0/90 degrés. Ces porosités peuvent agir comme des points de concentration de contraintes qui affectent négativement la résistance de la pièce.

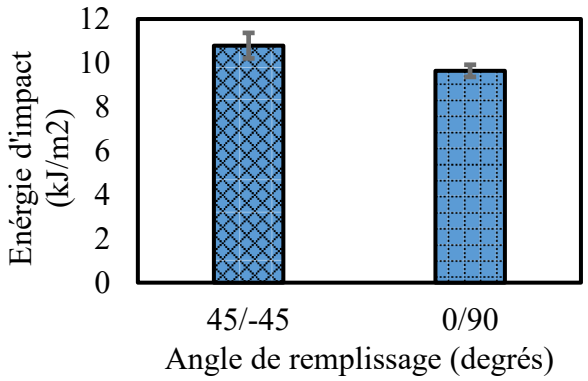


Figure 3.14 Effet de l'angle de remplissage sur l'énergie d'impact des composites renforcés par 15% de lignine imprimés à 220 °C

3.4.4 Comparaison entre l'injection et l'impression 3D par extrusion de matière en termes des propriétés mécaniques

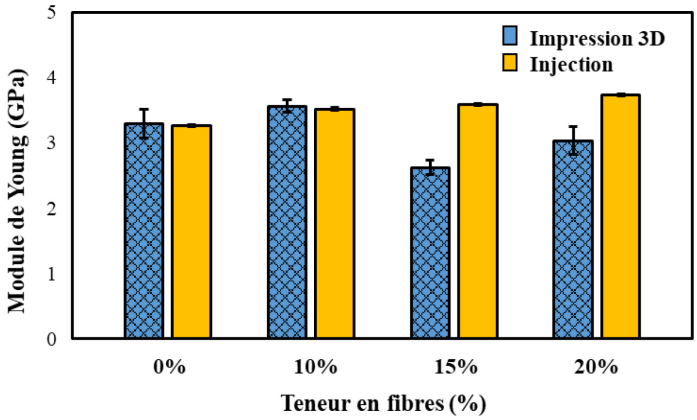
Afin de comparer les propriétés mécaniques des éprouvettes obtenues par injection avec celles par extrusion de matière, un choix approprié des paramètres optimaux a été fait en se basant sur l'étude d'optimisation précédente. Cependant, la température d'impression 230 °C a montré de meilleures propriétés mécaniques. En termes de traction, l'angle de remplissage 0/90 degrés a permis d'atteindre de meilleures performances. Ainsi, l'angle +45/-45 degrés a permis d'obtenir finalement, de bonnes caractéristiques mécaniques en termes de flexion et d'impact. La Figure 3.15 montre l'effet du procédé de fabrication sur les propriétés de flexion des composites pour

différentes teneurs de charge. Nous avons enregistré des valeurs très proches pour les échantillons imprimés par rapport à ceux injectés en termes de module de flexion, de la contrainte maximale et de la déformation à la rupture. Ces performances sont identiques aux deux méthodes de fabrication avec 0% et 10% de lignine. Nous remarquons par ailleurs, que la ductilité des éprouvettes imprimées des composites incorporés de 15% et 20% de lignine est plus grande à celles injectées de 29% et 16%, respectivement. Ceci peut s'expliquer par l'importance de la densité de remplissage et à la bonne adhésion entre les couches ce qui permet d'avoir une structure plus dense et plus rigide (Lay et al., 2019). Pour des teneurs de charge plus élevées (15% et 20%), les tests au niveau des éprouvettes injectées ont donné de meilleurs résultats en termes de module et de contrainte maximale de flexion à savoir 27%, 18%, 26% et 28%, respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués par la structure poreuse des échantillons imprimés pour des teneurs de lignine élevées.

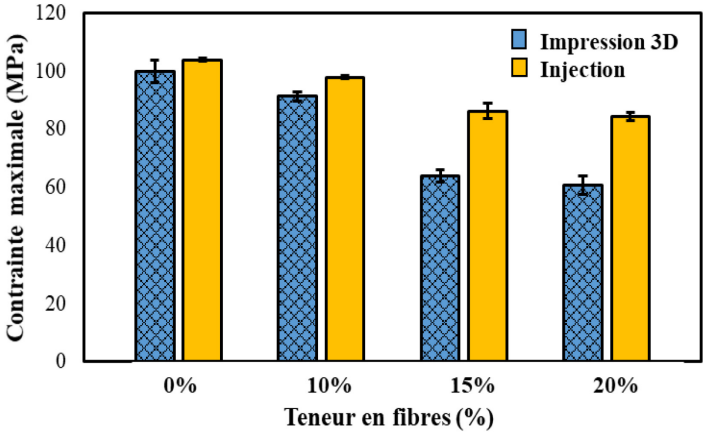
La Figure 3.16 présente les propriétés mécaniques de traction des composites fabriqués par moulage par injection et par EM. Ces propriétés sont influencées par la méthode de fabrication. Cependant, les résultats sur les échantillons injectés ont donné des valeurs de résistance à la traction, du module de Young et de déformation à la rupture plus élevées que les éprouvettes imprimées. L'ajout de 20% de lignine a permis d'obtenir à un module de traction plus élevé avec des pièces injectées de l'ordre de 6,5 GPa. En revanche, un module d'élasticité légèrement plus faible comparativement aux pièces injectées. Ceci s'explique par la porosité des pièces imprimées en utilisant des teneurs en fibres élevées (Ecker et al., 2019).

La même tendance est observée pour les propriétés d'impact (Figure 3.17). Les échantillons obtenus par injection ont montré une résistance aux chocs plus élevée par rapport à ceux imprimés. En augmentant le teneur de charge à 20%, l'énergie d'impact des éprouvettes injectées atteint à 10,3 kJ/m^2 tandis que celle imprimée est de l'ordre de 8.7 kJ/m^2.

a)



b)



c)

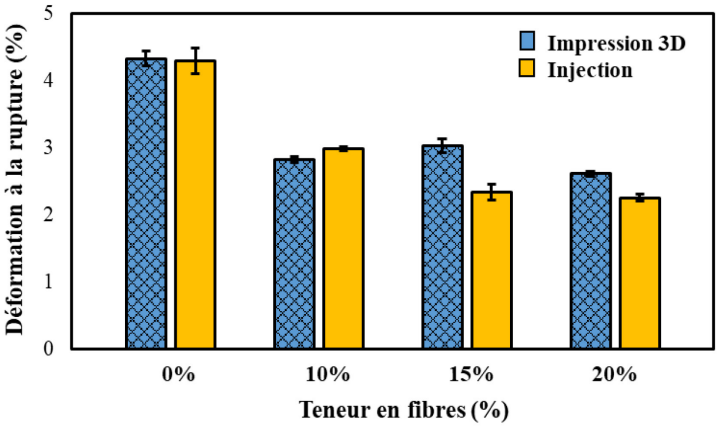
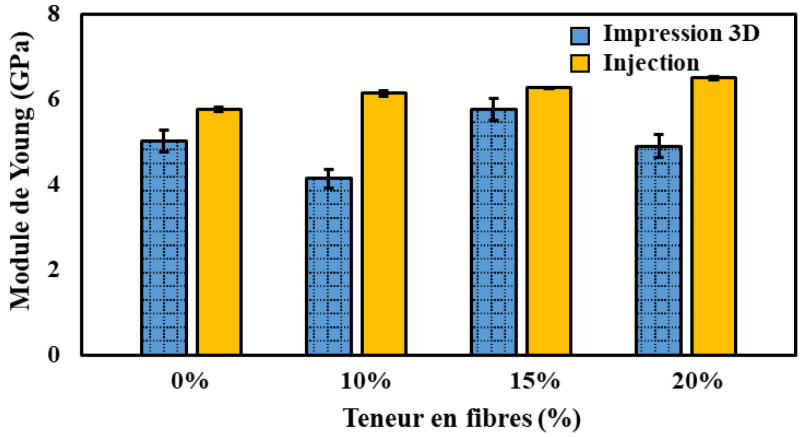
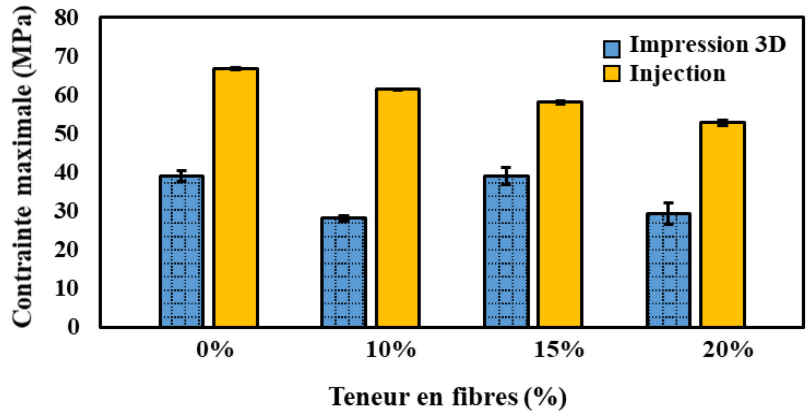


Figure 3.15 Comparaison en termes des propriétés mécaniques de flexion

a)



b)



c)

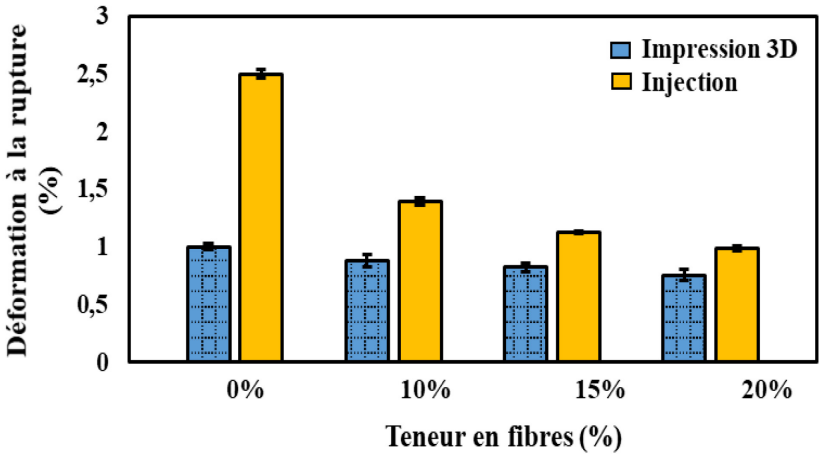


Figure 3.16 Comparaison en termes des propriétés mécaniques de traction

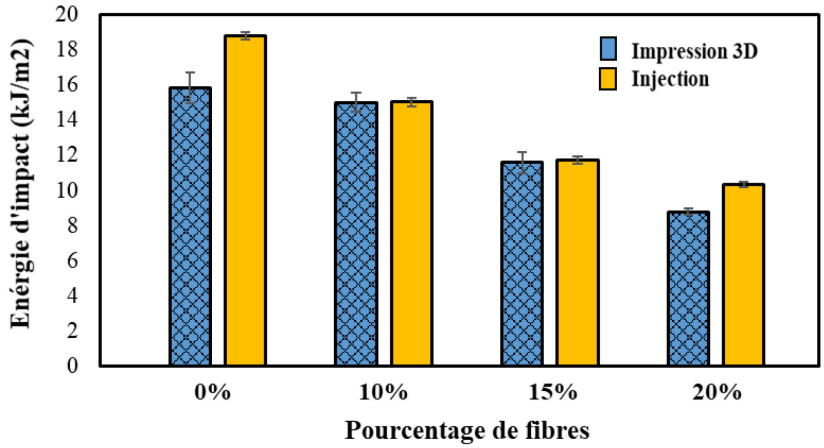


Figure 3.17 Comparaison en termes des propriétés mécaniques d'impact

Contrairement au procédé traditionnel de mise en forme tel que l'injection, l'impression 3D par extrusion de matière n'engendre aucune pression de moulage élevé. Par conséquent, le matériau imprimé n'est pas capable d'assurer une bonne cohésion ainsi qu'une forte interaction entre les couches. Avec l'optimisation des paramètres d'impression, nous pouvons obtenir des caractéristiques mécaniques proches des pièces injectées.

3.5 Propriétés physiques

Dans cette partie, nous avons examiné l'effet de la variation du pourcentage de charge incorporé dans la matrice, l'impact de la température d'impression sur la modification de l'aptitude hygroscopique des composites et finalement nous avons identifié l'influence du procédé de fabrication en comparant les résultats des échantillons imprimés avec ceux fabriqués par injection. Dans ce test, la structure interne des éprouvettes circulaires est la même pour les deux niveaux A et B. Cependant, l'effet de l'angle de remplissage n'est pas significatif comme l'indique la Figure 3.18.

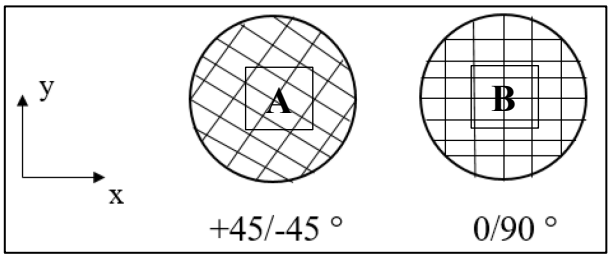


Figure 3.18 Angles de remplissage dans les éprouvettes d'immersion d'eau

Le Tableau 3.7 présente le niveau de significatif de l'ajout de la lignine et de la température d'impression sur le gain en masse et le gain en épaisseur des éprouvettes immergées dans de l'eau distillée pendant 56 jours.

Tableau 3.7 Résultats de l'analyse de variance de chaque facteur de variation des propriétés physiques des composites imprimés

	Gain massique	**Gain volumique**
Pourcentage de fibre (X1)	149,0***	7,9**
Température d'impression (X2)	4,1*	4,1*
(X1) x (X2)	NS	NS

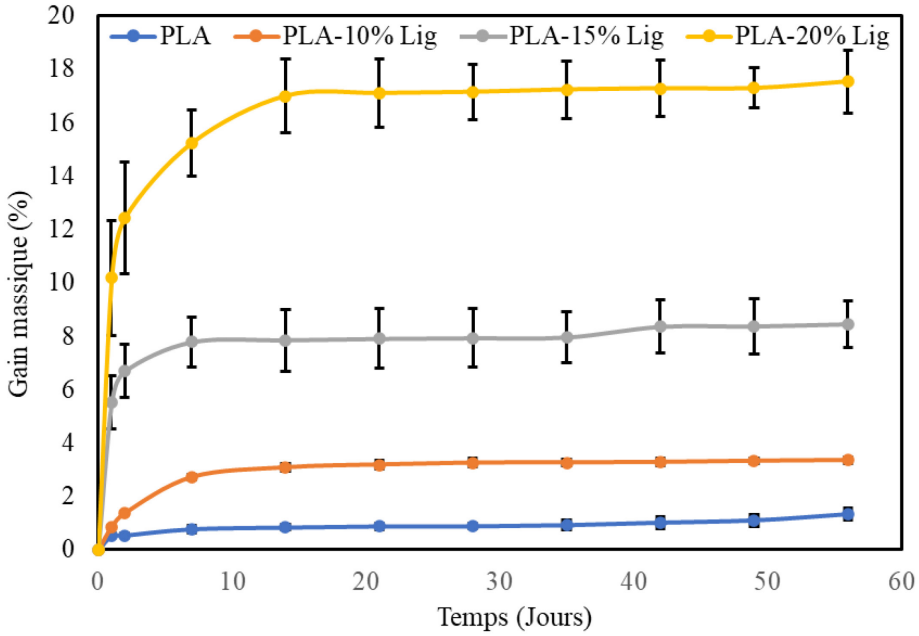
NS : non significatif; * : significatif à α =0.05; ** : significatif à α =0.01; *** : significatif à α =0.001.

3.5.1 L'effet du pourcentage de charges

La Figure 3.19 illustre l'effet de l'ajout des pourcentages de charges sur les gains massique et volumique des composites PLA/lignine. Bien que le PLA soit un polymère hydrophobe qui n'absorbe que de très faibles quantités d'eau, il réagit facilement avec les molécules d'eau et s'hydrolyse au fil du temps (Domeneka et Karbowiakb., 2019). Ce caractère définit le PLA comme un matériau peu durable (Gélinas, 2014). En comparant avec les composites, le PLA pur a une faible absorption d'eau, inférieure à

1,7% en masse. Au cours des premiers jours, les échantillons imprimés ont absorbé rapidement une quantité d'eau très importante.

(a)



(b)

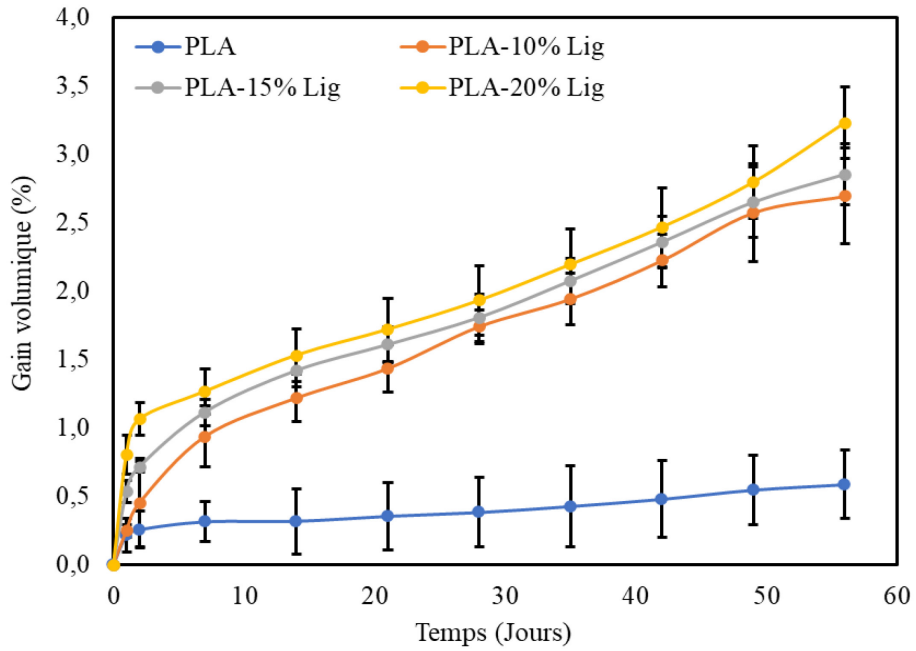


Figure 3.19 Effet de la teneur en fibres sur le gain en masse (a) et en volume (b) des composites à base de PLA/lignine imprimés à 220 °C

Par la suite, cette tendance diminue jusqu'à la saturation. Par rapport à d'autres composants en bois, la lignine est considérée comme un polymère aromatique moins hydrophile qui contient quelques groupes hydroxyles qui peuvent être à l'origine de l'absorption d'eau (Park et al., 2019). En effet, il est bien connu que les fibres naturelles ont la tendance à absorber de l'eau en raison de leurs natures hydrophiles. Cependant, les composites PLA/lignine imprimés possèdent une aptitude élevée à absorber de l'eau. De ce fait, plus la quantité de fibres incorporées dans le composite est importante, plus la capacité en absorption augmente. Après 56 jours d'immersion dans l'eau, les composites incorporés de 10% de lignine conduisent à un gain massique de l'ordre de 4% tandis qu'ils atteignent à 17% avec 20% de fibres. Nous observons la même tendance pour le gain en épaisseur, le pourcentage s'élève de 2,4% à 3,2% en ajoutant 10% et 20% de charges, respectivement. En conclusion, le gain en masse et le gain en volume augmentent proportionnellement avec l'augmentation de la teneur en fibres incorporée dans le composite.

3.5.2 L'effet de la température d'impression

La Figure 3.20 illustre l'influence de la température d'impression sur les gains massiques et volumiques des composites lignine/PLA. Les échantillons imprimés à 230 °C absorbent moins d'eau que les autres. L'augmentation de la température d'impression de 20 °C a engendré un gain massique de l'ordre de 13%, moins de 5% par rapport à ceux imprimés à 210 °C. La même tendance a été observée pour le gain volumique. Le plus faible gain en épaisseur est attribué aux échantillons imprimés à 230 °C. Diverses explications sont plausibles pour expliquer ce phénomène. En effet, la mauvaise adhésion entre les filaments adjacents et les couches successives ainsi qu'à la porosité induite par la faible température d'impression peuvent créer des anomalies. Ces défauts pourraient être des sites de localisations d'eau. En outre, Koubaa et al

(1996) ont montré que l'augmentation de la température permet l'écoulement de la lignine dans le composite qui va protéger davantage les liens hydrogène empêchant l'absorption d'eau. Pour conclure, l'augmentation de la température d'impression permet d'avoir une meilleure fluidité ainsi que relativement une bonne densité en réduisant les porosités (Rahmatabadi et al., 2021). Cependant, l'augmentation de la température d'impression a un effet positif sur les propriétés physiques des composites, elle conduit donc à une diminution d'absorption d'eau et du gonflement en volume.

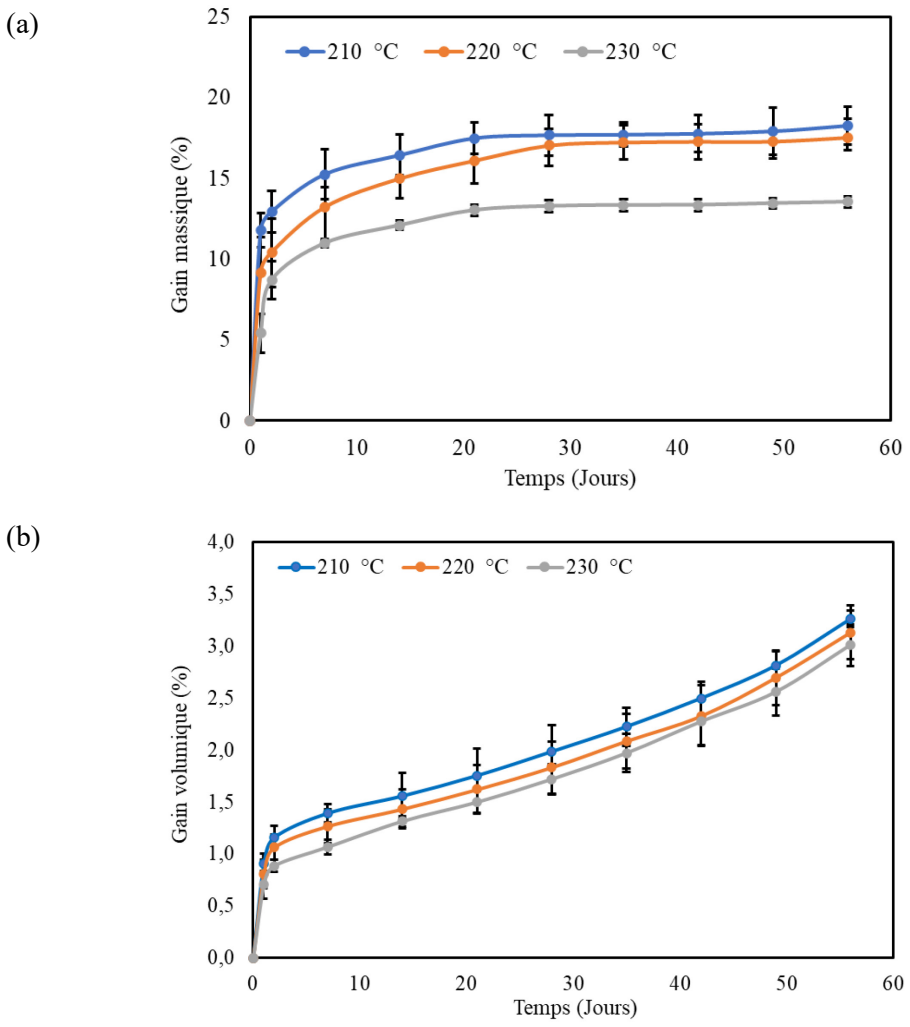


Figure 3.20 Effet de la température d'impression sur le gain en masse (a) et en volume (b) des composites incorporés de 20% de fibres

3.5.3 L'effet de la méthode de fabrication

Comme c'était le cas avec les propriétés mécaniques, l'impression 3D par extrusion de matière conduit à un changement intéressant de l'absorption d'eau par rapport aux échantillons élaborés par injection. La Figure 3.21 montre la différence en masse et en volume des éprouvettes injectées et d'autres imprimées à 230 °C à différents pourcentages de fibres après 56 jours d'immersion dans l'eau distillée.

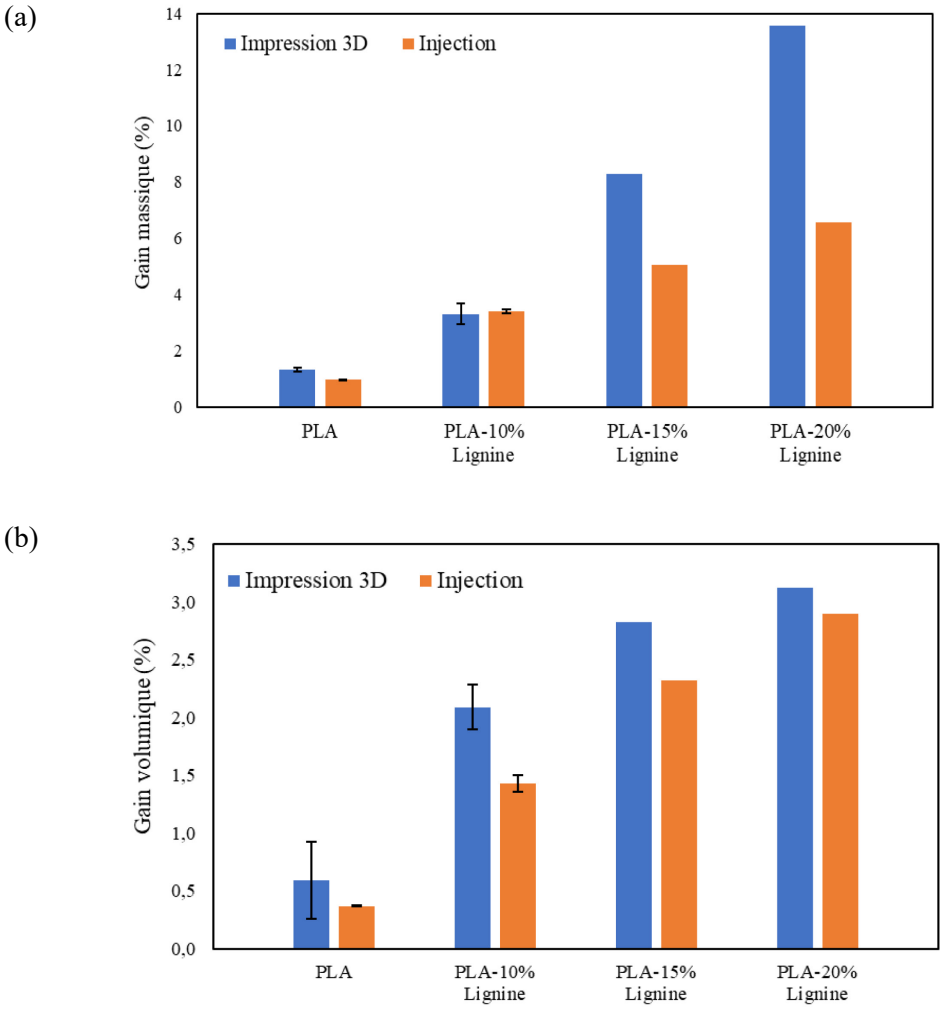


Figure 3.20 Comparaison entre l'impression 3d et l'injection en gain massique (a) et volumique (b) après 56 jours d'immersion dans l'eau

Au début du cycle, les éprouvettes imprimées ont adopté un comportement d'absorption très rapide. Cependant, leur gain en masse est plus élevé par rapport aux éprouvettes injectées. À titre d'exemple, à 15% de lignine, on note une augmentation de 39% et 17% en masse et en volume des éprouvettes imprimées par rapport à celles injectées. Il est bien connu que le comportement polaire des fibres de bois favorise l'absorption d'eau dans les composites. En plus, la porosité induite par extrusion de matière contribue fortement à ce phénomène. En se basant sur les observations du MEB, les échantillons obtenus par EM présentent une structure poreuse. Ces constatations sont en accord avec celles de Ecker et al. (2019), qui ont montré qu'à cause de leurs natures poreuses, les éprouvettes imprimées gagnent plus en masse et en épaisseur que celles injectées. En effet, cette sensibilité à l'eau conduit à l'augmentation des dimensions des pores et puis à un gonflement en volume élevé (Le Duigou et al., 2016).

3.6 Morphologie et microstructure des biocomposites imprimés

L'analyse des surfaces de fracture des éprouvettes de traction au microscope électronique à balayage (MEB) a permis de déterminer l'effet de chaque paramètre étudié sur la morphologie et la microstructure des biocomposites. En effet, la morphologie du matériau est caractérisée principalement par l'historique thermomécanique de ses composants pendant le traitement. Afin de mieux comprendre les propriétés morphologiques de notre composite, deux grossissements de chaque surface de fracture ont été pris par le MEB. La Figure 3.22 présente les faciès de rupture des éprouvettes incorporées de 10% et 20% de lignine obtenue par impression 3D. Le MEB a révélé une morphologie sphérique de la lignine ainsi que de nombreuses zones d'agglomérations. De plus, il est difficile de mesure la taille des particules en raison de l'agrégation de la lignine (Mu et al., 2014). À 10% de masse moléculaire de lignine, la morphologie du composite montre une structure interne homogène. Ainsi, elle présente une faible quantité de vides et de trous d'air. Ces défauts sont les caractéristiques typiques des pièces imprimées par extrusion de matière (Obielodan et al., 2019). Pour

une teneur de lignine plus élevée (20%), la concentration de la porosité a été augmentée. De plus, la Figure 3.23 (c) montre une mauvaise adhésion entre les couches. Cependant, des vides apparaissent entre les lignes prouvant la faible interaction dans la matière. Certainement, ces phénomènes peuvent affecter négativement les propriétés mécaniques des composites.

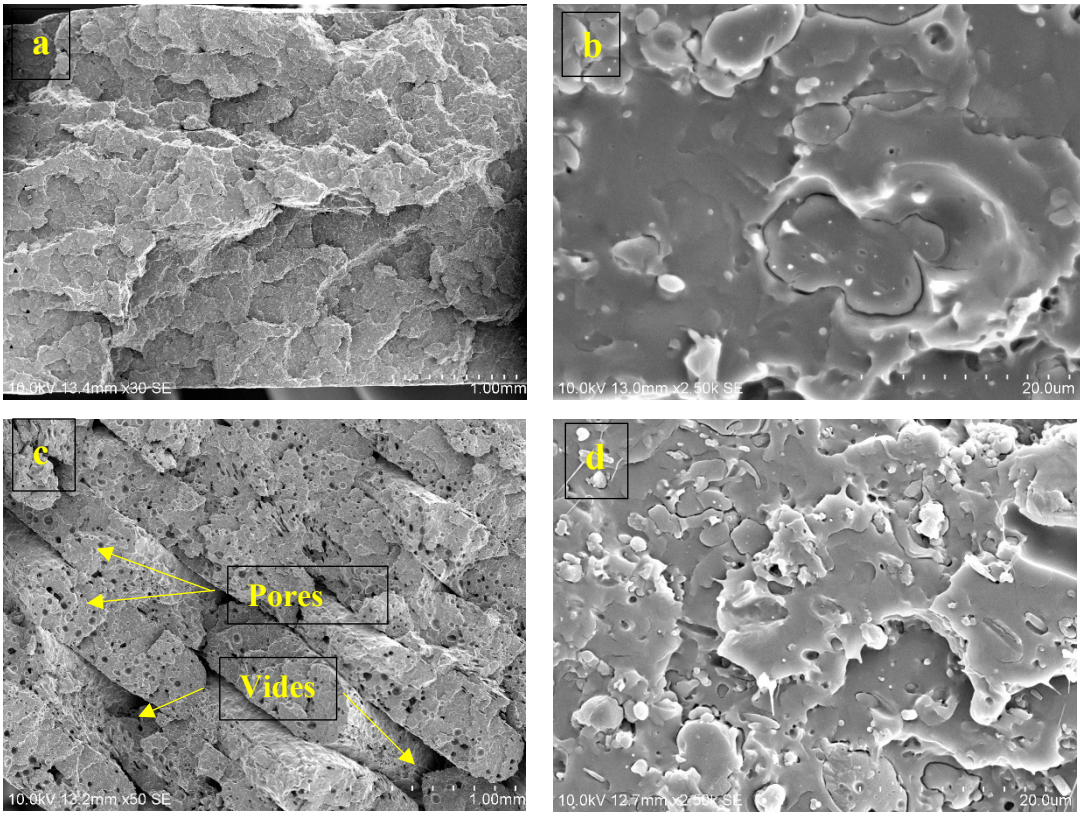


Figure 3.21 Observation du MEB des composites imprimés à 230 °C et incorporés par : a) et b) 10% ; c) et d) 20% de fibres avec un angle de remplissage +45/-45 degrés

La Figure 3.23 montre la microstructure des composites incorporés de 20% de lignine imprimés à de différentes températures. L'analyse de l'échantillon imprimé à 210 °C a révélé une mauvaise structure où les filaments sont clairement aperçus. Ceci peut confirmer la faible adhésion entre les filaments adjacents, ainsi qu'entre les couches.

Pour une température plus élevée (égale à 230 °C), la micrographie du MEB montre une amélioration des liaisons entre les couches imprimées. Ces résultats sont en accord avec ceux de Tanase-Opedal et al. (2019) qui ont montré que l'augmentation de la température d'impression permet l'amélioration de la liaison entre les couches ainsi que l'amélioration des propriétés mécaniques des éprouvettes. Au fur et à mesure que la température d'impression augmente les vides et les espacements entre les filaments diminuent et disparaissent (Wittbrodt et Pearce, 2015). En effet, la température d'impression joue un rôle primordial dans les propriétés morphologiques du composite fabriqué par extrusion de matière.

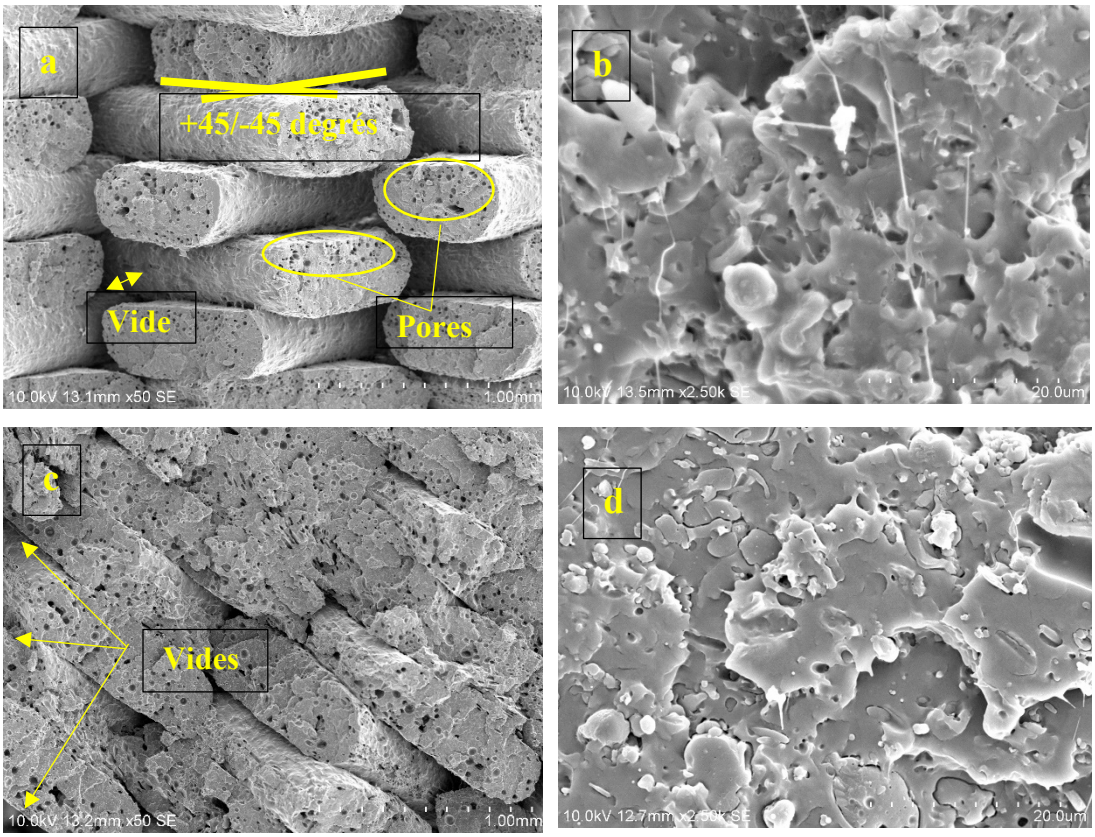


Figure 3.22 Observation du MEB des composites incorporés par 20% de lignine et imprimés à: a) et b) 210 °C ; c) et d) 230 °C avec un angle de remplissage +45/-45 degrés

La Figure 3.24a montre la microstructure des composites incorporés de 20 % de lignine avec un angle de remplissage 0/90 degrés (B). En comparant avec l'angle +45/-45 degrés (A), l'observation du MEB des composites imprimés montre une structure homogène proche de (A). À partir de ces figures microscopiques, nous pouvons différencier le mode de défaillance de chaque paramètre de remplissage. D'une part, la surface de la couche de 0 degrés présente une rugosité plus élevée. Ceci est dû principalement à la résistance de cette couche à la charge de traction appliquée dans la même direction. Contrairement, lorsque la surface est lisse pour l'autre couche de 90 degrés cela indique la mauvaise adhésion entre les lignes adjacentes. D'autre part, l'angle de remplissage (A) présente une structure plus compacte qui possède moins de vides par rapport à (B). Ces défauts sont plus concentrés sur les côtés de l'éprouvette de l'angle +45/-45 degrés. Ces résultats concordent avec ceux publiés par Fatimatuzahraa et al. (2011).

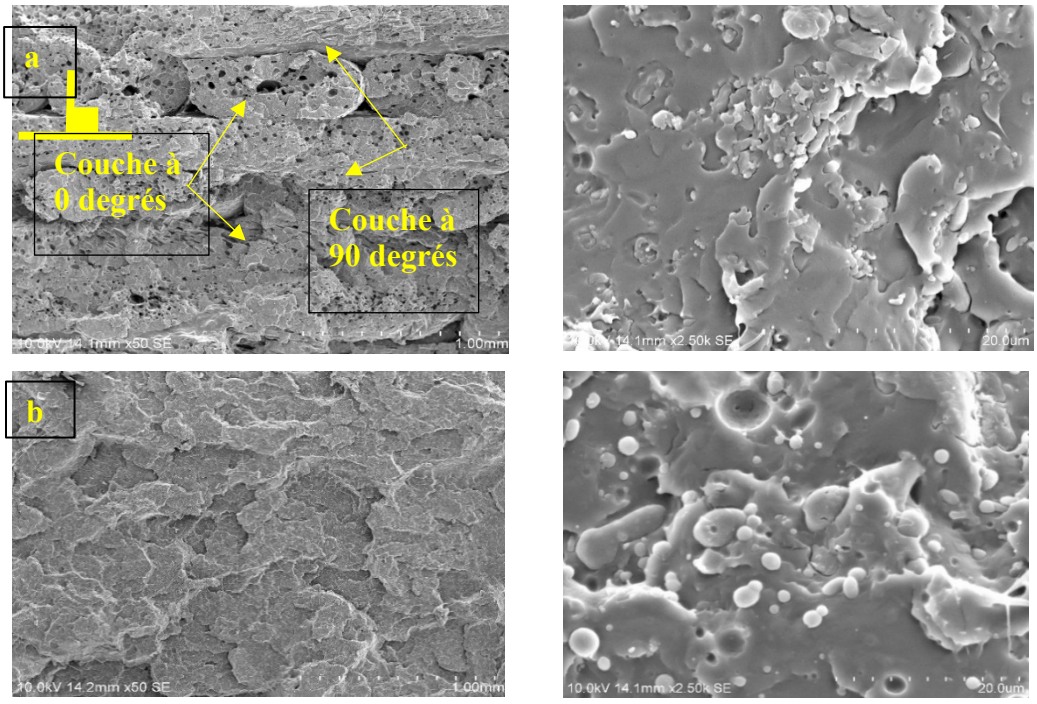


Figure 3.23 Observation du MEB des composites incorporés de 20% de lignine obtenue a) par impression (230 °C et 0/90 degrés) b) par injection

La Figure 3.24b présente la microstructure des composites PLA/lignine obtenue par moulage par injection. L'analyse de l'éprouvette injectée montre une structure uniforme. Au contraire de la structure poreuse présentée par les pièces imprimées (Figure 3.24a), la morphologie de l'échantillon injecté ne possède aucun vide ou pore. En effet, les éprouvettes fabriquées par injection présentent une densité plus élevée par rapport à celles imprimées (Cisneros-Lopez et al., 2019). Cela peut expliquer les meilleures propriétés mécaniques des éprouvettes obtenues par injection comparativement à ceux obtenus par impression 3D.

3.7 Implications pratiques

Contrairement aux procédés classiques de fabrication de biocomposites, l'impression 3D a le potentiel de produire des matériaux avec des formes complexes, architecturaux, artistiques ou décoratifs. Dans ce contexte, grâce aux nouveaux matériaux développés, nous avons réussi à imprimer des montures de lunettes ainsi qu'une œuvre par EM. Ces deux projets entrent dans le cadre d'une collaboration multidisciplinaire entre le laboratoire de biomatériaux et le laboratoire d'impression 3D. Ces deux produits (Figure 25 et 26) nous permettent à la fois de répondre à la problématique des RIF ainsi qu'aux besoins d'artistes en leur offrant des biomatériaux inédits et de qualités tant qu'aux niveaux structurale, qu'esthétique et qu'environnementale.



Figure 3.24 Lunette imprimée à base d'un biocomposite PLA/Lignin (conception et crédit photographique: Oussama Ben Nasr)

Cette démarche à la fois scientifique et artistique pose également une réflexion sur la gestion des matières résiduelles de l'industrie forestière et intégrant le concept 3R-V qui définit quatre manières de préserver l'environnement en diminuant le gaspillage des ressources, en privilégiant ces quatre actions: la réduction à la source, le réemploi, le recyclage et la valorisation des déchets. Elle répond aux défis de produire des bioproduits ayant les caractéristiques physiques, mécaniques, artistiques et esthétiques recherchées par les utilisateurs.



Figure 3.25 Œuvre imprimée 3D à base d'un biocomposite PLA/Lignin. *Sans titre 02*, de la série *Villes Migratoires* (2019-2021). Installation in situ en périphérie de Rouyn-Noranda en Abitibi-Témiscamingue au Québec (Conception et crédit photographique : Martin Beauregard)

3.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu comprendre l'effet de chaque facteur sur les caractéristiques mécaniques, chimiques, thermiques, physiques et morphologiques des composites. Les propriétés des échantillons imprimés dépendent fortement des paramètres d'impression choisis. En outre, l'ajout de lignine a montré un comportement promoteur en impression 3D.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce projet est la fabrication d'un nouveau biocomposite à base de résidus industriels forestiers par la technologie d'extrusion de matière. De plus, cette étude vise aussi l'optimisation des paramètres d'impression 3D afin d'aboutir aux meilleures propriétés possibles. À cette fin, le PLA a été mélangé avec la lignosulfonate non modifiée avec différentes proportions massiques (10%, 15% et 20%). Ces composites ont été imprimés à différentes températures (210 °C, 220 °C et 230 °C) en considérant les deux angles de remplissages (+45/-45 degrés et 0/90 degrés). De plus, quatre formulations de composites (0%,10%,15% et 20%) ont été injectées afin de pouvoir analyser les résultats obtenus et les comparer au procédé d'impression. Par la suite, ces composites ont été caractérisés en termes de propriétés chimiques (FTIR), morphologiques (MEB), thermiques (DSC et TGA), mécaniques (traction, flexion et impact) et physiques (immersion dans l'eau). Ces expériences ont été faites selon un plan factoriel complet dont les facteurs étudiés étaient le pourcentage de charges, la température d'impression et l'angle de remplissage.

L'objectif de cette étude a été atteint avec succès. L'analyse des résultats obtenus nous a permis de tirer des conclusions sur l'effet du pourcentage de lignine incorporée dans les composites imprimés, de la température d'impression, de l'angle de remplissage et aussi de l'effet du procédé de fabrication.

- La fabrication des filaments de biocomposite incorporés jusqu'à 20% de lignine ainsi que leur impression 3D par EM ont été réalisée avec succès.
- L'ajout de lignine pour une teneur allant jusqu'à 20% diminue les propriétés mécaniques ainsi que la stabilité dimensionnelle des composites. Nous avons aussi

conclu que l'incorporation de 10% de lignine améliore le module de traction et de flexion des biocomposites. En augmentant la teneur des fibres, les filaments deviennent de plus en plus fragiles et difficiles à enrouler.

- L'augmentation de la température d'impression à 230 °C améliore la rigidité et la stabilité dimensionnelle des composites imprimés. Elle permet d'atteindre une bonne fluidité qui favorise l'adhésion entre les couches et diminue les porosités.
- L'angle de remplissage +45/-45 degrés permet d'obtenir une morphologie uniforme ainsi qu'une bonne résistance en flexion et en impact. En revanche, l'angle 0/90 degrés présente un meilleur comportement de traction.
- Le procédé d'impression par EM peut produire des composites avec des propriétés mécaniques généralement plus faibles par rapport à ceux fabriqués par injection. La porosité élevée causée par la faible pression d'impression peut justifier ces tendances qui favorisent les mécanismes d'endommagement. Ces porosités jouent le rôle des points de concentration de contraintes. Également, les propriétés physiques sont aussi fortement influencées par le procédé EM. Cependant, le procédé EM conduit à une absorption d'eau plus élevée. Cette sensibilité à l'humidité a été considérée pendant longtemps comme l'inconvénient majeur des composites bois-polymère. Aujourd'hui, avec l'évolution de l'impression 4D, ce point faible pourrait devenir un avantage. L'humidité peut jouer le rôle d'un facteur d'action dans la fabrication des matériaux programmables. Ces matériaux peuvent changer de forme en jouant sur ce facteur d'action.

Finalement, nous pouvons conclure que le procédé d'impression 3D par extrusion de matière pourrait être une meilleure alternative pour développer des biocomposites. Ainsi, la lignine a montré un comportement promoteur avec l'impression 3D. Cependant, un travail rigoureux devrait être mené au niveau de l'optimisation des paramètres d'impression afin d'améliorer davantage les propriétés de ces matériaux.

Perspectives et recommandations

La fabrication des filaments à base de lignine à des charges égale à 20% ou plus est d'une grande difficulté. Avec l'ajout du pourcentage de charge, le filament devient très fragile et non enroulable. Cependant, l'ajout des composants de nature élastique tels que les élastomères pourrait améliorer l'élasticité du filament. De plus, l'utilisation d'un agent de couplage ou le traitement chimique de la lignine permettrait d'obtenir des composites avec des propriétés très intéressantes.

LISTE DE RÉFÉRENCES

Abouzaid, K. (2019). *Optimisation des paramètres d'impression 3d : Recherche actuelle et perspective*. Thèse de doctorat, Université de Abderrahmane Mira-Bjaia, Algérie, 182p.

Abouzaid, K., Guessasma, S., Belhabib, S., Bassir, D.,et Chouaf, A. (2018). Printability of co-polyester using fused deposition modelling and related mechanical performance. European Polymer Journal, 108, 262-273.

Agarwala, M., Jamalabad, V., Langrana, N., Safari, A., Whalen, P., et Danforth, S. (1996). Structural quality of parts processed by fused deposition. Rapid Prototyping Journal, 2, 4-19.

Alén, R., Kuoppala, E., et Oesch, P. (1996). Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. Journal of analytical and Applied Pyrolysis, 36(2), 137-148.

Ayrilmis, N. (2018). Effect of layer thickness on surface properties of 3D printed materials produced from wood flour/PLA filament. Polymer Testing, 71, 163-166.

Ayrilmis, N., Kariz,M., Kwon, J., et Kuzman, M. (2019). Effect of printing layer thickness on water absorption and mechanical properties of 3D-printed wood/PLA composite materials. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 102, 2195-2200.

Barlier, C., et Bernard, A. (2015). Fabrication Additive : du prototypage rapide à l'impression 3D. Dunod, Nantes, France, 401p.

Bolmont, D., et Fouchard, M. (2010). Le guide du bois et ses dérivés: l'arbre et la forêt, les propriétés, le séchage, la préservation. AFNOR éd, Sint-Denis, France, 216p.

Cachet, N., Camy, S., Benjelloun-Mlayah, B., Condoret, J. S., et Delmas, M. (2014). Esterification of organosolv lignin under supercritical conditions. Industrial Crops and Products, 58, 287-297.

Calvo-Flores, F. G., et Dobado, J. A. (2010). Lignin as renewable raw material. ChemSusChem, 3(11), 1227-1235.

Chakar, F. S., et Ragauskas, A. J. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. Industrial Crops and Products, 20(2), 131-141.

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.

Chung, Y. L., Olsson, J. V., Li, R. J., Frank, C. W., Waymouth, R. M., Billington, S. L., et Sattely, E. S. (2013). A renewable lignin–lactide copolymer and application in biobased composites. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 1(10), 1231-1238.

Cisneros-López, E. O., Pal, A. K., Rodriguez, A. U., Wu, F., Misra, M., Mielewski, D. F., Kiziltas, A., et Mohanty, A. K. (2020). Recycled poly (lactic acid)–based 3D printed sustainable biocomposites: a comparative study with injection molding. Materials Today Sustainability, 7, 100027.

Delisle, J. F. (2018). Ressources et industries forestières du Québec, Portrait statistique, Québec, Canada, 154p.

Dereca-Watkins, M., Nuruddin, M. H., et Alfred, T. N. (2014). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. Journal of Materials Research and Technology, 28.

Domeneka, S., Karbowiakb, T. (2019). Les emballages biodégradables: durée de vie du produit ou durée de vie de l'emballage? Exemple du PLA. IAA La revue des industries agroalimentaires, 27-29.

Ecker, J. V., Haider, A., Burzic, I., Huber, A., Eder, G. et Hild, S. (2019). Mechanical properties and water absorption behaviour of PLA and PLA/wood composites prepared by 3D printing and injection moulding. Rapid Prototyping Journal, 25(4), 672-678.

El Mansouri, N. E., et Salvadó, J. (2007). Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. Industrial Crops and Products, 26, 116-124.

Fatimatuzahraa, A. W., Farahaina, B., et Yusoff, A. W. (2011). The effect of employing different raster orientations on the mechanical properties and microstructure of Fused Deposition Modeling parts. In 2011 IEEE Symposium on Business, Engineering and Industrial Applications (ISBEIA), 22-27.

Gélinas, L. (2014). Plastiques biosourcés: étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Canada, 111p.

Gkartzou, E., Koumoulos, E. P., et Charitidis, C. A. (2017). Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. Manufacturing Review, 4, 1.

Gordobil, O., Egüés, I., Llano-Ponte, R., et Labidi, J. (2014). Physicochemical properties of PLA lignin blends. Polymer Degradation and Stability, 108, 330-338.

Gosselink, R. J. A. (2011). Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry. Thèse de doctorat, Université de Wageningen, Pays-Bas, 196 p.

Guessasma, S., Belhabib. S., et Nouri, H. (2019a). Microstructure and Mechanical Performance of 3D Printed Wood-PLA/PHA Using Fused Deposition Modelling: Effect of Printing Temperature. Polymers, 11(11), 1778.

Guessasma, S., Belhabib. S., et Nouri, H. (2019b). Understanding the microstructural role of bio-sourced 3D printed structures on the tensile performance. Polymer Testing, 77, 105924.

Guo, J., Chen, X., Wang, J., He, Y., Xie, H., et Zheng, Q. (2020). The influence of compatibility on the structure and properties of PLA/lignin biocomposites by chemical modification. Polymers, 12(1), 56.

Hearle, J. W. S., et Cross, P. M. (1970). The fractography of thermoplastic textile fibres. Journal of materials science, 5(6), 507-516.

Hernandez, R., Slaughter, D., Whaley, D., Tate, J., et Asiabanpour, B. (2016). Analyzing the tensile, compressive, and flexural properties of 3D printed ABS P430 plastic based on printing orientation using fused deposition modeling. In 27th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, 939-950.

Holladay, J. E., White, J. F., Bozell, J. J., et Johnson, D. (2007). Top value-added chemicals from biomass-Volume II—Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. Rapport technique. Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, État-Unis, 87p.

Ho Thi, T. N. (2008). Étude de l'influence de la température et de l'humidité sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de chanvre et de coco. Thèse de doctorat, École de technologie supérieure, Canada, 218 p.

Hwang, S. (2015). Study of materials and machines for 3D printed large-scale, flexible electronic structures using fused deposition modeling. Thèse de doctorat, The University of Texas at El Paso, USA, 210p.

Kariz, M., Sernek, M., et Kuzman, M. K. (2018). Effect of humidity on 3D-printed specimens from wood-PLA filaments. Wood Res, 63(5), 917-922.

Kim, E., Shin, Y. J., et Ahn, S. H. (2016). The effects of moisture and temperature on the mechanical properties of additive manufacturing components: fused deposition modeling. Rapid Prototyping Journal, 22(6), 887-894.

Krajangsawasdi, N., Blok, L. G., Hamerton, I., Longana, M. L., Woods, B. K., et Ivanov, D. S. (2021). Fused deposition modelling of fibre reinforced polymer composites: a parametric review. Journal of Composites Science, 5 (1), 29.

Koubaa, A., Riedl, B., et Koran, Z. (1996). Surface analysis of press dried-CTMP paper samples by electron spectroscopy for chemical analysis. Journal of applied polymer science, 61(3), 545-552.

Kumar Singla, R., Maiti, S. N., et Ghosh, A. K. (2016). Crystallization, morphological and mechanical response of poly (lactic acid)/lignin-based biodegradable composites. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 55(5), 475-485.

Langat, H. K., Dimitrov, K., et Herzog, M. (2017). Investigating the Thermal and Mechanical Performance of Polylactic Acid (PLA) Reinforced with cellulose, wood fibers and Copolymer. Journal of Polymer and Textile Engineering, 4(3), 25-32.

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.

Lebedev, S. M., Gefle, O. S., Amitov, E. T., Zhuravlev, D. V., Berchuk, D. Y., et Mikutskiy, E. A. (2018). Mechanical properties of PLA-based composites for fused deposition modeling technology. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 97, 511-518.

Lefevre, G. (2015). Le procédé d'impression 3D par jet de liant ou Binder Jetting. Site internet. En ligne https://www.a3dm-magazine.fr/news/fabrication-additive-metallique/procede-dimpression-3d-jet-de-liant-binder-jetting Consulté en 01 Décembre 2020.

Lefevre, G. (2019). Le procédé de fabrication additive DED (dépôt sous énergie concentrée). Site internet. En ligne https://www.a3dm-magazine.fr/news/fabrication-additive-metallique/procede-de-fabrication-additive-ded. Consulté en 06 Décembre 2020.

Li, J., He, Y., et Inoue, Y. (2003). Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly (L-lactic acid) and lignin. Polymer International, 52(6), 949-955.

Liu, L., Qian, M., Song, P. A., Huang, G., Yu, Y., et Fu, S. (2016). Fabrication of green lignin-based flame retardants for enhancing the thermal and fire retardancy properties of polypropylene/wood composites. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4(4), 2422-2431.

Liu, Z., Lei, Q., et Xing, S. (2019). Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM. Journal of Materials Research and Technology, 8(5), 3741-3751.

Mazzanti, V., Malagutti, L., et Mollica, F. (2019). FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties. Polymers, 11(7), 1094.

Melocchi, A., Parietti, F., Maroni, A., Foppoli, A., Gazzaniga, A., et Zema, L. (2016). Hot-melt extruded filaments based on pharmaceutical grade polymers for 3D printing by fused deposition modeling. International journal of pharmaceutics, 509(1-2), 255-263.

Mimini, V., Sykacek, E., Syed Hashim, S. N. A., Holzweber, J., Hettegger, H., Fackler, K., et Rosenau, T. (2019). Compatibility of kraft lignin, organosolv lignin and lignosulfonate with PLA in 3D printing. Journal of Wood Chemistry and Technology, 39(1), 14-30.

Ministère de ressource naturelles Canada. (2018). L'état des forêts au Canada Rapport annuel. Rapport, Ottawa, Canada, 81 p.

Nair, S. S., et Yan, N. (2015). Effect of high residual lignin on the thermal stability of nanofibrils and its enhanced mechanical performance in aqueous environments. Cellulose, 22(5), 3137-3150.

Newman, R. H. (2004). Homogeneity in cellulose crystallinity between samples of Pinus radiata wood. Industrial Research Limited, 58, 91-96.

Noël, M. (2007). Elaboration d'un matériau composite innovant à base de bois et de bio-polymère d'acide lactique. Thése de doctorat, Université Nancy 1, France, 260 p.

Organisation international de normalisation. (2015). Fabrication additive-Principes généraux-Terminologie. ISO/ASTM 52900. En ligne https://dgn.isolutions.iso.org/. Consulté le 12 Juillet 2020.

Oviedo, A. M., Puente, A. H., Bernal, C., et Perez, E. (2020). Mechanical evaluation of polymeric filaments and their corresponding 3D printed samples. Polymer Testing, 88, 106561.

Paavilainen, L. (1993). Importance of cross-dimensional fibre properties and coarseness for the characterisation of softwood sulphate pulp. Paperi ja Puu, 75(5), 343-351.

Park, C. W., Youe, W. J., Kim, S. J., Han, S. Y., Park, J. S., Lee, E. A., et Lee, S. H. (2019). Effect of lignin plasticization on physico-mechanical properties of lignin/poly (lactic acid) composites. Polymers, 11(12), 2089.

Penu, C., et Helou, M. (2017). Contexte et marché Acide polylactique (PLA). Technique de l'ingénieurs, Feluy, Belgique, 455p.

Popescu, D., Zapciu, A., Amza, C., Baciu, F., et Marinescu, R. (2018). FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. Polymer Testing, 69, 157-166.

Prapruddivongs, C., et Sombatsompop, N. (2012). Roles and evidence of wood flour as an antibacterial promoter for triclosan-filled poly (lactic acid). Composites Part B: Engineering, 43(7), 2730-2737.

Re, M. (2021). L'imprimante 3d. Site internet. En ligne https://michel.re/imprimante-3d-fonctionnement/. Consulté en 06 Septembre 2021.

Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Biddy, M. J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M. F., et Wyman, C. E. (2014). Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. science, 344(6185).

Rahmatabadi, D., Aminzadeh, A., Aberoumand, M., et Moradi, M. (2021). Mechanical Characterization of Fused Deposition Modeling (FDM) 3D Printed Parts. Fused Deposition Modeling Based 3D Printing, 131.

Sanchez Restrepo, S. (2019). L'impression 3D par jet de matière, on vous explique tout. Site internet. En ligne https://www.3dnatives.com/impression-en-3d-polyjet/. Consulté en 09 Décembre 2020.

Simplify 3d. (2020), guide de dépannage de la qualité d'impression. En ligne https://www.simplify3d.com/support/print-quality-troubleshooting/. Consulté en 10 Décembre 2020.

Soulama, S. (2014). Caractérisation mécanique et thermique de biocomposites à matrice polystyrène recyclé renforcée par des coques de cotonnier (Gossypium Hitsutum L.) ou des particules de bois de Kénaf (Hibiscus Cannabinus L.). Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, Burkina Faso, 213p.

Spiridon, I., et Tanase, C. E. (2018). Design, characterization and preliminary biological evaluation of new lignin-PLA biocomposites. International journal of biological macromolecules, 114, 855-863.

Stanciu, N. V., Stan, F., Fetecau, C., et Serban, A. (2018). Fabrication and characterization of LDPE and HDPE filaments for 3D printing. Technical Sciences, 3(4), 299-312.

Stratasys. (2020). Caractéristiques des matériaux. Site internet. En ligne https://www.stratasys.com/materials/search. Consulté en 12 Décembre 2020.

Tanase-Opedal, M., Espinosa, E., Rodríguez, A., et Chinga-Carrasco, G. (2019). Lignin: A biopolymer from forestry biomass for biocomposites and 3D printing. Materials, 12(18), 3006.

Tejado, A., Pena, C., Labidi, J., Echeverria, J. M., et Mondragon, I. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. Bioresource technology, 98(8), 1655-1663.

Turner, B. N., Strong, R., et Gold, S. A. (2014). A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. Rapid Prototyping Journal, 20(3), 192-204.

Wang, X., Jia, Y., Liu, Z., et Miao, J. (2018). Influence of the lignin content on the properties of poly (lactic acid)/lignin-containing cellulose nanofibrils composite films. Polymers, 10(9), 1013.

Wasti, S., Triggs, E., Farag, R., Auad, M., Adhikari, S., Bajwa, D., et Ragauskas, A. J. (2021). Influence of plasticizers on thermal and mechanical properties of biocomposite filaments made from lignin and polylactic acid for 3D printing. Composites Part B: Engineering, 205, 108483.

Wertz, J. L., Richel, A., et Gérin, P. (2015). Molécules issues de la valorisation de la lignine. ValBiom, 1-37.

Wittbrodt, B. et Pearce, J. M. (2015). The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components. Additive Manufacturing, 8, 110-116..

Wohlers, T. (2010). Wohlers report: additive manufacturing state of the industry. Rapport final, Wohlers Associates, États-Unis, 7p.

Wohlers, T., Caffrey, T., et Campbell, R. (2016). Wohlers report: Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry. Rapport final, Wohlers Associates, États-Unis, 335p.

Yang, T. C. (2018). Effect of extrusion temperature on the physico-mechanical properties of unidirectional wood fiber-reinforced polylactic acid composite (WFRPC) components using fused deposition modeling. Polymers, 10(9), 976.

Zhang, C. (2005). Improved interfacial adhesion in wood-plastic composites: development of new compatibilizers. Thèse de doctorat, Uiversité de Oregon State, États-Unis, 124p.

Zhao, W., Simmons, B., Singh, S., Ragauskas, A., et Cheng, G. (2016). From lignin association to nano-/micro-particle preparation: extracting higher value of lignin. Green Chemistry, 18(21), 5693-5700.